

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 87

1. Über den Gaseinfluß auf die elektrische Doppelschicht wäßriger Lösungen; von Alfons Bühl

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg)

I. Der Sitz der Doppelschicht nach Lenard

1. Die Kenntnis über den Bau der Doppelschichten an der Oberfläche von Flüssigkeiten hat bekanntlich seit 1910 durch Hrn. Lenard eine wesentliche Erweiterung erfahren, indem man auf Grund der an der Wasserfallwirkung und an verwandten Erscheinungen (Sprudeln, Zerstäuben) gewonnenen Erfahrung annehmen muß, daß die Doppelschicht ganz in der Flüssigkeit liegt, während man vorher glaubte, die eine Begrenzung befände sich in dem angrenzenden Gas.¹⁾

Hr. Lenard entnimmt diesen Schluß folgenden Erfahrungstatsachen:

Die Oberflächenspannung des Wassers gegen ihren eigenen Dampf ist nicht merklich verschieden von derjenigen gegen Luft (Lenard 1886 und 1907).²⁾ Die Beobachtung erfolgte nach der Eötvösschen Reflexionsmethode. In einer durch stundenlanges Auskochen des Wassers luftfrei gemachten und dann abgeschmolzenen Glaskugel wurde die Oberflächenspannung des Wassers bestimmt und dann langsam Luft zugelassen. Dabei veränderten sich die Lichtmarken nicht im mindesten. Die Meßgenauigkeit betrug 5 v. T. Die Bildung einer elektrischen Doppelschicht durch das Hinzukommen der Luft müßte nach der von Helmholtz gefundenen Beziehung eine Abnahme der Oberflächenspannung ergeben, die sich folgendermaßen bestimmt:

1) P. Lenard, Sitzber. d. Heidelberger Akad. A. S. 6. 1910. — Besonders: „Probleme komplexer Moleküle“, Heidelberg 1914, bei Winter.

2) P. Lenard, a. a. O. S. 6, 7. 1910; a. a. O. 1914. II. S. 24.

Es sei $\Delta\alpha$ die Oberflächenspannungsänderung in Erg/cm², d der Abstand der angelagerten Luftmolekülschicht von der obersten Wassermolekülschicht (etwa $4 \cdot 10^{-8}$ cm), D die Dielektrizitätskonstante und V die Potentialdifferenz in der Doppelschicht, so ist

$$\Delta\alpha = \frac{D}{8\pi d} V^2.$$

Setzt man $D = 1$, so würde die Unveränderlichkeit der Oberflächenspannung innerhalb der angegebenen Grenzen zeigen, daß eine möglicherweise vorhandene Doppelschicht Gaswasser eine kleinere Potentialdifferenz haben müßte als 0,18 Volt. Für $D = 80$ ergäbe sich die obere Grenze zu 0,02 Volt.¹⁾

Wie Hr. Lenard selbst feststellt, beweist also die Unveränderlichkeit der Oberflächenspannung innerhalb der Meßgenauigkeit noch nicht das Fehlen einer entsprechenden Doppelschicht.²⁾ Zur Klärung der Wasserfallwirkung genügen auch viel kleinere Potentialdifferenzen.

2. Einen zweiten Anhaltspunkt für das Fehlen einer beträchtlichen Potentialdifferenz zwischen Gas und Wasser sieht

1) Es sei betont, daß gerade in dem für die Grenzschicht und ebenso für molekulare Abstände unbekannten Wert der DK. eine Hauptschwierigkeit jeder quantitativen Angabe liegt. Die gute Übereinstimmung bei der elektrolytischen Leitung zwischen beobachteter Konzentrationsabhängigkeit und nach dem Coulombschen Gesetz berechneter gegenseitiger Ionenwirkung unter Zugrundelegung der „makroskopischen“ DK. = 80 scheint sehr dafür zu sprechen, daß im Innern der Flüssigkeit auch auf molekulare Abstände der gewöhnliche Wert der DK. des Wassers gilt. Da die elektrische Doppelschicht nach dem Ergebnis der Wasserfallwirkung bis zu 40 Moleküldurchmessern ins Innere reicht, wird man ebenfalls den Wert 80 für die Rechnung anwenden dürfen. In unmittelbarer Nähe der Oberfläche dürfte das aber wohl kaum der Wirklichkeit entsprechen, da dort erhebliche Dichteänderungen auftreten. Über den Unterschied im Radius der gewöhnlichen Wirkungssphäre der Molekularkräfte und wasserfallelektrisch wirksamer Wirkungssphäre vgl. den III. Teil der vorliegenden Arbeit.

Für eine Doppelschicht Luft-Wasser wird ebenfalls ein Zwischenwert der DK. gelten, den man versuchsweise wohl höchstens gleich der Hälfte beim Wasser, also gleich 40 setzen kann, da für verflüssigte Luft (bei 1 Atm. Dampfdruck) die DK. nur 1,43 beträgt, und die angelagerte Gasschicht in bezug auf Molekularabstand der letzten ähnlich sein würde.

2) Über andere Ergebnisse in bezug auf den Einfluß der Luft auf die Oberflächenspannung vgl. (21).

Hr. Lenard in der Tatsache, daß keine Reibungselektrizität zwischen Wasserstrahlen und Luft auftritt. Zu sicheren Schlüssen reicht auch dies nicht aus, da die Luft (wenigstens bei Atmosphärendruck) an der Wasseroberfläche nicht merklich gleitet, und eine Trennung der etwa vorhandenen Ladungen nicht unbedingt erfolgen muß.

3. Viel wichtiger ist dagegen die Erkenntnis, daß das schnelle Verschwinden von Flüssigkeitsoberfläche, wie etwa beim Auffallen von Wassertropfen auf Wasser, oder beim Zusammenfließen von Tropfen, elektrisch gänzlich unwirksam ist. Mit großer Genauigkeit und Störungsfreiheit war das Abtropfvorgang selbst zu beobachten. Dort verkleinert sich nach erfolgtem Abfallen des Tropfens die freie Oberfläche am Ausflußrohr schnell, ohne daß wesentliche elektrische Wirkung festzustellen wäre.

Ebenso unwirksam ist das Zerteilen des Wassers in größere Tropfen, wie es z. B. auftritt, wenn ein Wasserstrahl auf eine nicht benetzbare Fläche auffällt und ohne viel Spritzwirkung in einzelne Tropfen zerfährt.

Andererseits ist das heftige Auftreffen von Wasserstrahlen auf ein Hindernis, das starkes Zerspritzen verursacht, und besonders das Zerstäuben im gewöhnlichen Zerstäuber außerordentlich wirksam. Der grobe Tröpfchenregen wird ebenso wie der Wasservorrat positiv, die Luft dagegen negativ elektrisch.

Diese Erkenntnis, daß es für die Wirksamkeit auf die Abtrennung feinsten Tröpfchen ankommt, führte Hrn. Lenard zur Vermutung, daß die negative Ladung der Luft durch schwebende, unsichtbar kleine Wasserteilchen, die aus der äußersten Wasseroberfläche abgerissen seien, bedingt sei. Dazu sind große tangentialen Kräfte an der Flüssigkeitsoberfläche notwendig, die bei dem gewöhnlichen, durch Trägheit oder Schwere auftretenden Tropfenzerfall nicht vorliegen. Insbesondere wird die mit sehr großer Geschwindigkeit dicht über die Wasseroberfläche strömende Luft solche tangentialen Kräfte ausüben. Auch der Effekt beim Auffallen von Tropfen war so zu deuten, indem die Luft an der Unterseite des sich abplattenden Tropfens seitlich schnell entweichen muß und

dabei tangential wirkt. Der Sprudeleffekt erfolgt ebenso als Wirkung der aus den platzenden Blasen ausströmenden Luft.

4. Für diese Annahme kleinster, aus der Wasseroberfläche herausgerissener, negativ geladener Wasserteilchen als Grundvorgang der Wasserfallwirkung, die, wie wir sahen, lediglich aus den beobachteten Bedingungen für das Zustandekommen bester Wirkung gefolgert wurde, bilden die beiden zuerst genannten Tatsachen, Konstanz der Oberflächenspannung und Fehlen von Reibungselektrizität eine gewisse Stütze.

Volle Klarheit, man darf wohl sagen die eigentliche Sicherstellung des neuen Gedankens, brachten indessen erst die näheren Untersuchungen der „Luftladung“. Die Träger der in die Luft entweichenden (bei reinem Wasser) negativen Ladung erwiesen sich als Molekülkomplexe bis zu $40 \cdot 10^{-8}$ cm Radius, also wesentlich größer als die gewöhnlichen Elektrizitätsträger in Gasen, selbst in feuchten Gasen. Nur die Annahme, daß die Träger eben Wasserteilchen sind, macht ihre Größe erklärlich. Neuere Untersuchungen der Trägergrößen beim Wasserfalleffekt an Kochsalzlösungen zeigen das mit größter Sicherheit.¹⁾ Es soll hier indessen nicht auf weitere Einzelheiten dieser Ergebnisse eingegangen werden. Im III. Teil der vorliegenden Arbeit wird auf die Beschaffenheit der Oberflächenschicht im einzelnen noch zurückzukommen sein.

Bemerkenswert ist weiterhin, daß die Wasserfallwirkung mit zunehmender innerer Reibung der Flüssigkeit abnimmt, was durch die erschwerte Abtrennbarkeit der Flüssigkeitströpfchen erklärlich ist, während die Abtrennbarkeit einer Gasschicht sogar erleichtert sein könnte. Die Erfahrung spricht also auch hier zugunsten der neuen Auffassung.

5. Wenn nach allem bisher Gesagten die Doppelschicht als ganz in der Flüssigkeit liegend erkannt worden ist, so mußte die Frage nach einem Einfluß verschiedener Gase auf die Wasserfallwirkung von besonderer Bedeutung sein. Hr. Lenard hat selbst in dieser Richtung einige Versuche ausgeführt, indem er den Wasserstrahl in verschiedenen Gasen auf benetztes Platinblech fallen ließ und die Wirkungen verglich (Tab. 1).

1) Vgl. besonders W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.

Tabelle 1¹⁾

Gas	H ₂	CH ₄	N ₂	CO	Luft	O ₂
Wasserfallwirkung	0,65	0,85	1,00	1,02	1,00	1,10
Dichte	0,07	0,56	0,97	0,97	1,00	1,11
DK.-1	0,47	1,63	1,00	1,21	1,00	0,95

Die Wirkung steigt mit zunehmender Dichte ein wenig an, wie zu erwarten, da die dichteren Gase die Flüssigkeitsoberfläche mechanisch besser zerreißen können. Die elektrochemische Natur der Gase spielt hingegen keine Rolle, auch nicht die Dielektrizitätskonstante. Diese letzte Feststellung ist besonders wichtig, da, wie Hr. Lenard ausführlich unter Zuhilfenahme des Ladungsgesetzes von Coehn zeigt, für den Fall einer Doppelschicht Gas-Wasser die Wirkung proportional $D-1$ (DK. des Gases) sein müßte, was durchaus nicht zutrifft. Bei ganz in der Flüssigkeit gelegener Doppelschicht müßte die Wirkung proportional $D_{\text{Gas}} - D_{\text{Fl.}}$ sein, also, da die DK. des Wassers sehr groß ist, kein wesentlicher Einfluß des Gases stattfinden. Hr. Lenard sieht wohl mit Recht gerade in der Übereinstimmung des letzten Schlusses mit der Erfahrung einen besonderen Nachweis für die Richtigkeit seiner Vorstellungen über den Sitz der Doppelschicht.

6. So wohlbegründet die Kenntnis über den Bau der Flüssigkeitsoberfläche nach dem Vorstehenden ist, so wenig erscheint die Frage nach einem etwa vorhandenen — wenn auch nur kleinen — Einfluß des Gases auf die elektrischen Vorgänge an der Oberfläche geklärt, und eine erneute Untersuchung dürfte nicht überflüssig sein. Wertvoll konnten jetzt indessen nur solche Versuche sein, bei denen störende Nebenumstände, wie der Einfluß der Gasdichte auf den Zerreißvorgang, möglichst vermieden waren. Das bot bei allen bisher für die Untersuchung der elektrischen Doppelschicht herangezogenen experimentellen Methoden die Hauptschwierigkeit. Denn alle diese Methoden (fallender Strahl, Zerstäuber, Sprudeln) beruhen eben auf einer solchen Zerreißung der Oberfläche durch das zu untersuchende Gas.

1) Aus P. Lenard, Probl. Komp. Mol. II. S. 36. 1914

Inzwischen ist es nun gelungen, die Potentialdifferenz der Doppelschicht zu messen¹⁾, ohne daß dabei eine Zerstörung der Oberfläche notwendig ist, wenigstens keine solche, die einen schädlichen Einfluß auf das Meßergebnis hätte. Man mißt die Potentialdifferenz im statischen Zustand.

Diese Messung der Potentialdifferenz der Doppelschicht ist auch das erste unmittelbare experimentelle Anzeichen dafür, daß ein bestimmtes elektrisches Moment schon an einer ruhenden Flüssigkeitsoberfläche vorhanden ist, daß also nicht erst der Abreißvorgang selbst elektrische Verschiebungen verursacht.

Die Messung der Potentialdifferenz in der Doppelschicht bietet also ein Mittel, die Frage nach einem etwa vorhandenen Gaseinfluß ohne störende Fehlerquellen zu untersuchen. Das ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

II. Experimenteller Teil

7. *Die Meßmethode* zur Messung der Potentialdifferenz in der Doppelschicht ist in der genannten Arbeit eingehend beschrieben. Sie beruht darauf, daß ein aus einem isoliert aufgestellten Gefäß ausfließender, in Tropfen sich auflösender Strahl durch Influenz das Potential annimmt, das an der Abtropfstelle im Raume herrscht. Und zwar nimmt die *Oberfläche* des Tropfenstrahls das Raumpotential an, das Innere der Strahlflüssigkeit hat ein um den Potentialsprung der Oberflächenschicht davon abweichendes Potential. Die Abtropfstelle ist von einem Hohlraum umgeben, an dessen Innenwand eine zweite Flüssigkeit herabrieselt. Der Hohlraum hat dann in seinem Innern das Potential der Oberfläche der Rieselflüssigkeit. Es gleichen sich also durch die Tropfsondenwirkung die beiden Oberflächenpotentiale, das des Strahles und das der Wandflüssigkeit aus. Verbindet man die beiden Flüssigkeiten durch geeignete Zwischenlösungen mit Kalomelelektroden, so kann man die Gesamtspannung einer solchen Kette messen.

Die für den vorliegenden Zweck benutzte Kette hatte folgende Gestalt:

1) A. Bühl, Ann. Phys. 84. S 211. 1927.

Kalomel- elektrode	Lösung 1	Luft	Lösung 2	Lösung 1	Kalomel- elektrode
I	II	III	IV	V	

Da sich die Potentialsprünge I und V aufheben, und das Diffusionspotential IV mit genügender Genauigkeit berechenbar ist, bekommt man schließlich die Summe von II und III, mit einer Genauigkeit von 0,1 Millivolt. Allerdings ist zur Erreichung einer solchen Genauigkeit sorgfältige Vermeidung der leicht beträchtlich werdenden Fehlerquellen notwendig. Durch besondere Wahl der Konzentrationen der Lösungen 1 und 2 war es auch möglich, die Einzelwerte von II und III mit einer Fehlergrenze von 0,5 Millivolt zu bestimmen.

Die zu untersuchenden Oberflächen sind hinreichend alt und mit großer Annäherung bereits im Gleichgewichtszustand. Man kann das Alter bei der rieselnden Flüssigkeit auf 0,3 Sek., bei der Tropfsonde auf etwa 0,001—0,01 Sek. schätzen (vgl. 19). Ein Vertauschen der Lösungen 1 und 2 hat keinen Einfluß auf das Potential II + III, es ändert sich also das Potential nicht mehr merklich, wenn die Oberfläche statt einige Tausendstel einige Zehntel Sekunden alt ist.

Da die Potentialdifferenz der Doppelschicht bei reinem Wasser und sehr verdünnten Salzlösungen etwa 5,5 Millivolt beträgt, nach obigem aber Änderungen von 0,1 Millivolt mit großer Sicherheit feststellbar sind, so müssen also auch relativ kleine, etwa vorhandene Änderungen durch Variation des Gases merklich werden. Dabei tritt keine Störung durch Veränderung der mechanischen Bedingungen, wie beim Wasserfalleffekt, ein, der Gaseinfluß muß sich also in reiner Form zeigen.

8. Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung der Methode zur Untersuchung eines Gaseinflusses auf die Doppelschicht ist die Kenntnis der Wirkung der von der Flüssigkeit absorbierten Gase auf die in der übrigen Kette vorhandenen Diffusionspotentiale. Da diese von den Beweglichkeiten der in der Lösung vorhandenen Ionen gemäß der Nernst-Planckschen Beziehungen¹⁾ abhängen, und somit mit der Leitfähigkeit der Elektrolyte verknüpft sind, so ist bei

1) Vgl. dazu A. Bühl, a. a. O.

den Gaslösungen zu untersuchen, ob sie eine andere Leitfähigkeit haben als entgaste Flüssigkeiten.

Soweit mir bekannt, liegen besondere Untersuchungen darüber nicht vor, abgesehen von solchen Gasen, die mit Wasser in auffälliger Weise dissoziierende Verbindungen eingehen, wie CO_2 und NH_3 oder die Halogene. Kohlrausch hat der Leitfähigkeit des Wassers drei eingehende Untersuchungen gewidmet, die in schrittweiser Verbesserung der Reinheit bestanden, hat aber offenbar nur dem Kohlendioxyd und dem Ammoniak besondere Aufmerksamkeit zugewandt. Er fand¹⁾, daß Wasser, das unter Zurückhaltung dieser Gase in größter Reinheit mehrfach destilliert war, im Laufe der Zeit beim Stehen an der Luft seine Leitfähigkeit ein wenig erhöhte, und zwar in dem gegebenen Falle in 200 Stunden von $0,82 \cdot 10^{-6}$ auf $14 \cdot 10^{-6}$. Er vermutet CO_2 und NH_3 als Hauptursachen.

Nach einem Einfluß von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff scheint indessen nie gesucht worden zu sein. Es wurden deshalb einige Versuche in dieser Richtung selbst unternommen.

Als Untersuchungsgefäß diente ein kleines Leitfähigkeitsgefäß nach Kohlrausch mit Platinelektroden, das etwa 20 cm^3 faßte und eine Widerstandskapazität von $0,093 \text{ cm}^{-1}$ besaß. Es war durch jahrelangen Gebrauch gut ausgelaugt, so daß eingefülltes reines Wasser innerhalb einer Stunde seine Leitfähigkeit um weniger als $1/35000$ änderte. Das Gefäß konnte nach Entfernung des Thermometers durch einen Schliff mit einer Kapselpumpe verbunden werden. Man pumpte während einer halben Stunde die absorbierten Gase ab, wobei die Sauggeschwindigkeit so eingestellt war, daß die Abkühlung durch das Sieden der Flüssigkeit in mäßigen Grenzen blieb, und die Temperatur nur einige Grad unter die Zimmertemperatur sank, damit die Gasabgabe nicht allzusehr behindert wurde. Ein Austreiben der Gase durch Erwärmen war deshalb unbrauchbar, weil bei erhöhter Temperatur die Gefäßwände bedeutende Mengen von leitenden Stoffen hergeben, und so das Ergebnis gefälscht haben könnten. Nach beendetem Pumpen wurde die Pumpe durch einen Hahn abgetrennt, so daß die Flüssigkeit

1) F. Kohlrausch, Gesammelte Abhandlungen II. S. 158.

nur mit ihrem eigenen Dampf in Berührung blieb und sich mit ihm ins Gleichgewicht setzte. Erst wenn die Zimmertemperatur nahezu wieder erreicht war, wurde schnell Luft zugelassen, um das zu dem Gefäß gehörige Thermometer nach Entfernung des Schliffes aufsetzen zu können. Die Luftzufuhr erfolgte jedoch so, daß die Oberfläche der Flüssigkeit nicht in Bewegung kam, um die Berührungsfläche auf ein Minimum zu beschränken. Nachdem die Temperatur auf $0,02^\circ$ mit der ursprünglichen übereinstimmte, wurde die Leitfähigkeit bestimmt.

Es zeigte sich weder bei reinstem Wasser (Leitvermögen $0,8 \cdot 10^{-6}$), noch bei verdünnten Salzlösungen (KCl, NaCl, LiCl von 0,0001—0,1-normal) ein merklicher Unterschied der Leitfähigkeit zwischen gewöhnlich bereiteten und entgastem Zustand. Ebensowenig, wenn die Lösungen und das reine Wasser durch längeres Durchperlenlassen von reinem N_2 , O_2 oder H_2 mit diesen Gasen gesättigt waren.

Es kommt also den gelösten Gasen weder eine Eigenleitfähigkeit zu, d. h. sie sind nicht in elektrisch geladene Ionen zerfallen, noch beeinflussen sie den Dissoziationsgrad des Wassers oder der Lösungen oder ändern sie die Wanderungsgeschwindigkeit der vorhandenen Ionen.

Es ist daher zu schließen, daß auch das Diffusionspotential an der Grenze einer gashaltigen und einer entgasten Salzlösung desselben Salzes und gleicher Konzentration gleich Null ist.

Eine einfache Prüfung dieses Schlusses war dadurch möglich, daß man zwei Kalomelektroden, eine mit entgaster, und eine, mit gashaltiger Lösung bereitet, durch einen Kapillarheber verband. Diese Kette hatte die Spannung Null (Genauigkeit der elektrometrischen Messung = 0,04 Millivolt). Es ist bemerkenswert, daß auch die Grenzschicht am festen Kalomel und Quecksilber durch das Gas nicht beeinflusst wird.

Die Unabhängigkeit der Diffusionspotentiale vom Gasgehalt ermöglicht nun die Anwendung der in (7) beschriebenen Potentialmeßmethode zur Untersuchung des Gaseinflusses auf die Oberflächendoppelschicht.

9. Die Versuchsanordnung zur Messung der Potentialdifferenz war im wesentlichen dieselbe wie die früher benutzte

(a. a. O.). Neu ist nur die Einrichtung des Rieselrohres, die einen Wechsel der Gasatmosphäre gestattet (Fig. 1). Die an der Innenwand von *R* herabrieselnde Flüssigkeit wird unten von einer ringförmigen Glaswanne *W* aufgefangen und fließt

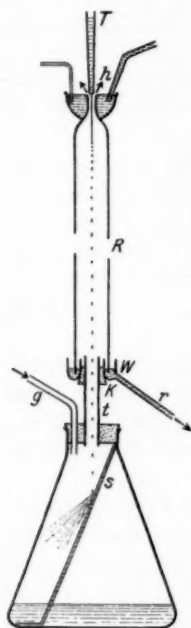


Fig. 1

durch das Röhrchen *r* ab. Die in der Glasrinne stehende Flüssigkeit schließt zusammen mit dem Korken *K* den Innenraum von *R* ab. Der aus dem Tropfrohr *T* austretende feine Strahl zerfällt in Tropfen, die durch das kurze Glasrohr *t* in eine Auffangflasche fallen. Gleichzeitig dient *t* zum Durchleiten des zu untersuchenden Gases, das bei *g* in die Anordnung eintritt und bei *h* wieder entweicht. Bei sorgfältiger Justierung bleibt das Rohr *R* von sichtbaren Spritzern des zerfallenden zentralen Strahles gänzlich verschont, alle Tropfen fallen durch das Röhrchen *t*. Man überzeugt sich davon bei trockenem Rieselrohr. Besondere Versuche zeigten auch, daß eine bei der großen Kapazität des isolierten Systems merkliche Wasserfallwirkung des Sondenstrahles durch unsichtbar feine Oberflächenzerreißung nicht eintritt, obwohl der Gasstrom etwa in der Auffangflasche erzeugte Träger nach oben zur Meßanordnung führen müßte. Zur Vorsicht war aber noch ein schräg gestellter Glasstreifen *s* in der Flasche vorhanden,

um die Auffallwirkung der Tropfen möglichst zu vermeiden.

Die beiden die Doppelschicht bildenden Lösungen 1 und 2 [vgl. (7)] befanden sich in Erlemeyerkolben von etwa $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt und konnten nach Herausnahme aus der Anordnung durch Evakuieren entgast werden, wobei dieselben Vorsichtsmaßregeln eingehalten wurden wie bei den in (8) beschriebenen Leitfähigkeitsmessungen. Wenn die Kolben wieder in die Apparatur eingesetzt waren, tauchten Glasrohre ein, die am Ende zu Kugeln aufgeblasen waren und dort zahlreiche kleine Löcher enthielten. Durch diese konnte Gas in die

Lösungen gepreßt werden, das infolge des lebhaften Sprudels verhältnismäßig schnell absorbiert wurde. Bei der isoliert aufgestellten Lösung befand sich in der Gaszuleitung ebenfalls ein isolierendes Zwischenstück. Man konnte so eine Meßreihe mit entgasten Lösungen beginnen und nach beliebig langer Gasbeladung die Wirkung auf die Potentialdifferenz der Doppelschicht beobachten.

10. Die durchzuleitenden *Gase* Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff wurden Bomben entnommen. Durch Vorlagen wurden sie von den vorhandenen Verunreinigungen weitgehend befreit, wobei natürlich vor allem auf möglichst vollständige Zurückhaltung von CO_2 , NH_3 und Organischem geachtet werden mußte.

Daß die so gereinigten Gase keine leitfähigkeitserregenden Stoffe mehr enthielten, folgt aus den beschriebenen Versuchen über die Leitfähigkeit von Lösungen, die mit diesen Gasen gesättigt waren (8). Daß bei den Doppelschichtversuchen tatsächlich nur die gewünschten Gase H_2 , O_2 und N_2 zur Wirkung gekommen sind, folgt eindeutig aus weiter unten (14) mitzuteilenden Versuchen. Zur besonderen Prüfung wurden auch selbsthergestellte Gase verwendet, nämlich O_2 aus Kaliumchlorat, und H_2 aus Zink und Schwefelsäure. Sie gaben keine Unterschiede gegenüber den aus den Bomben entnommenen Gasen (15).

11. *Keine Wirkung der Gasatmosphäre.* Die sich mit dem Gaszwischenraum gegenüber stehenden Lösungen hatten stets gleiche Konzentration und enthielten denselben Elektrolyten. Wurden also gewöhnlich bereitete Lösungen dieser Art einander gegenüber gestellt, so gab die ganze Kette 0 Volt, bei sorgfältiger Innehaltung gleichmäßiger Temperatur in der Kette war das stets bis an die Grenze der Meßgenauigkeit von 0,1 Millivolt der Fall. Ließ man statt Luft ein anderes Gas durch den Sondenraum strömen, so traten ebenfalls keinerlei Potentialdifferenzen auf.

Dieser negative Ausfall der Versuche läßt noch drei Deutungen zu: Entweder beeinflußt das Gas die Doppelschicht überhaupt nicht, oder die zur Wirkung notwendige Absorption erfolgt so langsam, daß in der Zeit zwischen Oberflächenbildung und Messung noch kein Einfluß bemerkbar wird. Und

endlich die dritte Möglichkeit, daß die wirksame Absorption so rasch stattfindet (in weniger als $\frac{1}{100}$ Sekunde), so daß sowohl die Oberfläche der Rieselflüssigkeit als auch die des Sondenstrahles trotz ihres verschiedenen Alters im Augenblick der Messung bereits vollständig im Gleichgewicht mit dem Gas sind, und daher die einander gleichen Wirkungen auf die Doppelschichtpotentialdifferenz sich aufheben und der Messung entziehen.

Es war jedoch denkbar, daß die Gasanlagerung von der Salzkonzentration abhängig sei, und dann wäre unter Umständen eine Wirkung zu beobachten, wenn ungleich konzentrierte Lösungen sich gegenüber ständen und das Gas verändert würde. Aus weiter unten ersichtlichen Gründen wurden für diese Versuche die Konzentrationen 0,02- und 0,05 normal-KCl gewählt. Einen größeren Konzentrationsunterschied zu nehmen, war wegen der dann sehr groß werdenden Diffusionspotentiale von ungünstigem Einfluß auf die Meßgenauigkeit. Das Ergebnis dieser Versuche war ebenfalls negativ. Über die daraus zu ziehenden Schlüsse vgl. (19).

12. *Wirkung des Gasgehalts der Lösung.* Zur weiteren Untersuchung mußte der Gasgehalt der Lösungen verändert werden, denn es war zu erwarten, daß je nach dem Sättigungsgrad derselben die Adsorptionsgeschwindigkeit des angrenzenden Gases verschieden sein müßte.

Entgaste man durch halbstündiges Abpumpen der gelösten Luft beide Flüssigkeiten, so blieb die Potentialdifferenz ebenfalls Null, welche Gasatmosphäre man auch in der Versuchsröhre hatte.

Sobald aber eine der Lösungen Gas enthielt, traten beträchtliche Potentialdifferenzen auf. Die Ergebnisse für 0,001-normale Lösungen sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Die Zahlen geben die Aufladung des isolierten Teiles der Flüssigkeitskette in Millivolt an, wobei der übrige Teil geerdet ist. Sie sind jedoch meist durch Kompensation der erreichten Spannung gemessen worden. Jede Zahl ist der Mittelwert aus einer Reihe von Einzelmessungen, auch von verschiedenen Tagen und erneut hergestellten Lösungen. Über die Reproduzierbarkeit gibt am besten die Tab. 3 Auskunft.

Tabelle 2

Tropflösung	Riesellösung	KCl	NaCl	LiCl
A. entgast	entgast	0	0	0
	Luft	- 3,1	- 3,2	- 2,9
	N ₂	3,5	3,4	3,0
	O ₂	3,3	3,0	2,8
	H ₂	2,0	2,0	1,4
B. Luft	entgast	+ 3,0	+ 2,9	+ 2,7
N ₂		3,1	3,0	2,8
O ₂		2,8	2,5	2,7
H ₂		2,1	1,9	2,1
C. N ₂	N ₂	+ 0,2	- 0,1	0,0
	O ₂	- 0,4	- 0,3	- 0,5
	H ₂	- 1,3	- 1,0	- 0,9
O ₂	N ₂	+ 0,2	+ 0,1	+ 0,3
	O ₂	0,0	- 0,2	- 0,1
	H ₂	+ 0,9	+ 0,7	+ 1,0
H ₂	N ₂	- 1,6	- 1,4	- 1,3
	O ₂	- 1,2	- 1,0	- 1,6
	H ₂	- 0,2	+ 0,1	0,0

Tabelle 3

Tropflösung entgast, Riesellösung mit N₂ gesättigt, 0,001 n-KCl

20. März 28 morgens	- 3,0 Millivolt
mittags	- 3,2
neue Lösung	- 3,1
21. März 28 morgens beide Lösungen erneuert .	- 2,8
mittags	- 3,0
28. März 28 neue Lösungen	- 3,1
29. März 28 Lösung vom Vortage	- 3,2

Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der sehr empfindlichen großen Kette als recht gut zu bezeichnen. Sie war bei den beiden andern Gasen nahezu ebensogut. Die größten Abweichungen vom Mittelwert traten bei Wasserstoff auf, die bis zu 20 v. H. abwichen, während bei N₂ die Abweichungen nur bis zu 10 v. H. betrugen.

Einige Versuche mit CO₂ zeigten, daß keinerlei Konstanz zu erreichen war, die gemessenen Potentialdifferenzen schwankten zwischen 0 und 15 Millivolt, wechselten aber sogar mitunter das Vorzeichen. Die großen Beträge erklären sich durch die gleichzeitige Beeinflussung des Diffusionspotentials an der Berührungsstelle mit den Zwischenlösungen. Man kann daher

keine Schlüsse aus diesen Messungen ziehen, zumal die Ergebnisse an derselben Lösung oft schon im Laufe einer Stunde sich beträchtlich änderten.

Die Tab. 2 zeigt folgendes: Die gashaltigen Lösungen haben eine andere Potentialdifferenz in ihrer Oberflächendoppelschicht als entgaste Lösungen. Die Änderung ist durchweg in dem Sinne, daß die Oberfläche ihr bei Lösungen der verwendeten Stoffe und Konzentrationen an sich schon negatives Potential noch weiter erniedrigt. *Die Potentialdifferenz in der Doppelschicht ist also bei Gasgehalt vergrößert.*

Je nachdem man die Rieselflüssigkeit oder die Tropflösung entgast, erhält man nahezu gleiche Werte mit entgegengesetztem Vorzeichen, da beide Lösungen ihre Oberfläche einander zuwenden. Sinkt z. B. das Oberflächenpotential der Rieselflüssigkeit, so sinkt auch das Potential des gesamten isolierten Systems und man erhält in diesem Falle negative Werte am Elektrometer. Bleibt dagegen die Doppelschichtpotentialdifferenz der Rieselflüssigkeit unverändert und vergrößert man das Potentialgefälle bei der Tropflösung durch Gasaufnahme, so bleibt vermöge der Tropfsondenwirkung die äußere Belegung dieser Doppelschicht auf dem alten Potential und das Innere der Tropflösung mitsamt der angeschlossenen Kette muß höheres Potential annehmen. Man erhält positive Aufladung am Meßinstrument.

Auf die Unterschiede bei den verschiedenen Gasen und Elektrolyten, sowie auf die nicht völlige Übereinstimmung der einander entgegengesetzten Werte in den Gruppen A und B der Tab. 2 soll erst später im Zusammenhang eingegangen werden (20).

13. Es wurde weiterhin die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Konzentration der Elektrolyte bei vollständiger Sättigung mit dem Gas untersucht. Das Ergebnis ist in Tab. 4 und für KCl-Lösungen außerdem in Fig. 2 dargestellt.

Es sind hier nur die Ergebnisse wiedergegeben für den Fall, daß die Rieselflüssigkeit mit dem betreffenden Gas gesättigt und die Tropflösung entgast ist. Wie aus weiter unten folgenden Betrachtungen (20) ersichtlich werden wird, dürften die so erhaltenen Werte mehr dem Gleichgewichte-

Tabelle 4

Rieselflüssigkeit mit Gas gesättigt

	KCl			NaCl			LiCl		
	N ₂	O ₂	H ₂	N ₂	O ₂	H ₂	N ₂	O ₂	H ₂
0,001-n.	-3,5	3,3	2,0	3,4	3,0	2,0	3,0	2,8	1,4
0,01	3,3	3,1	1,9	3,3	2,8	1,9	2,6	2,6	1,4
0,05	2,9	2,3	1,6	3,0	2,3	1,6	2,3	2,1	1,0
0,1	2,0	1,7	1,1	2,5	2,0	1,3	1,6	1,7	0,9

zustand entsprechen, da die Oberfläche der Riesellösung im Augenblick der Messung älter ist als die der Tropflösung. Die Unterschiede gegenüber den Ergebnissen bei Gasgehalt der Tropflösung und entgaster Wandflüssigkeit sind bei allen Salzkonzentrationen nur gering, sie bleiben in denselben

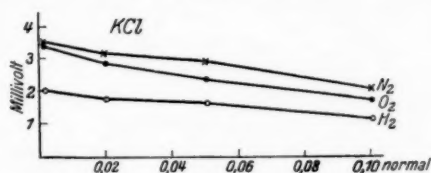


Fig. 2

Grenzen, wie Tab. 2 es zeigt. Fast stets ist die Potentialdifferenz größer, wenn die Rieselflüssigkeit gashaltig ist.

Die Potentialdifferenz nimmt mit steigender Salzkonzentration ab (Fig. 2). Diese Abnahme ist recht beträchtlich, jedenfalls bedeutend stärker, als nach der Abnahme der gewöhnlichen Gaslöslichkeit mit wachsendem Salzgehalt zu erwarten wäre. Die letztere ist bei den benutzten Konzentrationen überhaupt noch nicht meßbar, erst Lösungen von mehr als einfach-normalem Gehalt zeigen ein verringertes Lösungsvermögen für Gase von einigen Hundertsteln. Es müssen also auch hierbei die besonderen Verhältnisse der Oberflächenschicht von ausschlaggebender Bedeutung sein (21).

Versuche an Lösungen von 0,0001-normalem Salzgehalt scheiterten an der nicht mehr genügenden Konstanz der Spannung der Gesamtkette. Die Salzkonzentration verändert sich im Laufe der langen Zeit einer Beobachtungsreihe ein

wenig und beeinflusst das Diffusionspotential dann sehr erheblich.

Stärker konzentrierte Lösungen als 0,1-normal wurden nicht untersucht, da wegen der Anwesenheit zahlreicher undissoziierter Moleküle verwickeltere Verhältnisse vorliegen und auch eine genaue Berechnung des Diffusionspotentials nicht mehr möglich ist.

14. Dünne Schichten sind immer sehr empfindlich für kleinste Spuren von Fremdstoffen, und es mußte wichtig sein, sich zu vergewissern, daß tatsächlich die absorbierten Gase die elektrische Doppelschicht verändern und nicht doch noch

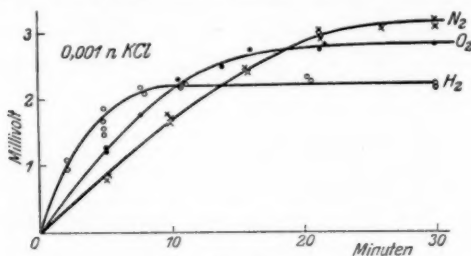


Fig. 3

kleine Verunreinigungen der Gase für die ganze Wirkung verantwortlich waren.

Eine solche Prüfmöglichkeit bot sich in sehr einfacher Weise in der verschiedenen Aufnahmegeschwindigkeit der Salzlösungen für die verschiedenen Gase. Um diese zu untersuchen, wurde die Dauer der Gasbeladung verändert und die jeweils erreichte Änderung der Potentialdifferenz gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 zusammengestellt.

Als Abszisse ist die Zeitdauer des Durchsprudels der Gase durch die vorher gasfreie Lösung aufgetragen, als Ordinate die danach gemessene Potentialdifferenz der Doppelschicht. Die Geschwindigkeit des Gasstromes, gemessen als Volumen/Zeiteinheit, war bei allen Gasen dieselbe. Man erkennt deutlich, daß bei Wasserstoff nach etwa 6 Min. bereits Sättigung eingetreten ist, während bei Stickstoff und Sauerstoff 20–30 Min. notwendig sind. Die bedeutend schnellere Aufnahme des Wasserstoffs steht im Einklang mit seiner großen Diffusions-

geschwindigkeit in Wasser. Der Diffusionskoeffizient ist für $H_2 = 4,0$, für $N_2 = 1,7$ und für $O_2 = 1,6 \text{ cm}^2/\text{Tag}$. Diese Zahlen gelten für den Fall, daß das Gas durch eine mit dem betreffenden Gas (und wohl auch mit Luft) gesättigte Wassersäule aus dem angrenzenden Gasraum hindurch diffundiert. Solange das Wasser noch gasfrei ist, werden wohl etwas größere Werte gelten. Messungen solcher Art scheinen nicht vorzuliegen. Zweifellos wird aber der Wasserstoff stets am schnellsten eindringen.

Man wird in der Beobachtung des Zusammenhanges von Potentialdifferenz und Gasabsorptionszeit nach Fig. 4 und ihrem Vergleich mit den Diffusionskoeffizienten der Gase also einen Nachweis dafür sehen müssen, daß es die Gase selbst sind, die die elektrische Doppelschicht beeinflussen.

15. Eine weitere Prüfung erfolgte dadurch, daß an Stelle der durch Vorlagen gereinigten, den Bomben entnommenen Gase anders hergestellte benutzt wurden. Wasserstoff wurde im Kippschen Apparat aus chemisch reinem Zink und Schwefelsäure dargestellt, durch Waschflaschen von mitgerissener Säure befreit, und in die Lösungen eingeleitet. Die Sättigung wurde allerdings erst nach einer Stunde erreicht, da die Gaslieferung nicht schnell genug erfolgte. Von den Bombengasen sprudelten während der Gasbeladung in der Minute immer 1,5 Liter durch die Lösungen, die Durchmischung und die Blasenbildung waren also viel lebhafter als bei den mit dem Gasentwicklungsgerät erzeugten Gasen. Trotzdem erhielt man dieselbe Potentialdifferenz wie mit dem Gas aus der Bombe.

Ebenso wurde Sauerstoff durch Erhitzen von Kaliumchlorat dargestellt. Sättigung konnte nach einer halben Stunde erreicht werden. Auch hier war die Potentialdifferenz dieselbe wie bei dem technisch dargestellten Sauerstoff.

Die besondere Herstellung von Stickstoff unterblieb, da genügende Mengen reinen Gases nicht in so einfacher Weise zu erzeugen sind.

Es ist durch diese Versuche sichergestellt, daß die Änderung der elektrischen Doppelschicht durch die aufgenommenen Gase selbst erfolgt und daß störende Verunreinigungen nicht vorhanden sind.

16. Die gemessenen Potentialdifferenzen stellen nur die durch den Gasgehalt bedingte Änderung der Doppelschicht dar, die durch die anwesenden Alkalichloridionen hervorgerufenen Potentialdifferenzen fallen bei der Messung heraus, da beide sich gegenüber stehenden Lösungen gleiche Konzentration haben. Diese, an gewöhnlich bereiteten, d. h. nicht besonders entgasten Lösungen herrschenden Oberflächenpotentiale sind durch die ausführliche, frühere Untersuchung, für die das hier benutzte Meßverfahren besonders ausgebildet war, bekannt.¹⁾ In Fig. 4 sind die damals erhaltenen Werte wiedergegeben. Das Potential der äußersten Oberfläche des reinen Wassers, das durch Extrapolation bestimmt ist, ist um

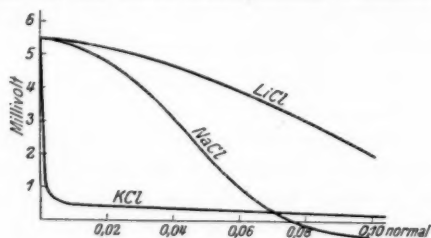


Fig. 4

5,5 Millivolt niedriger als das des Innern. Sind Ionen anwesend, so verkleinern sie diese Potentialdifferenz. Die Erniedrigung wächst mit zunehmender Ionenkonzentration und hängt außerdem in den untersuchten Fällen stark von der Beweglichkeit des Kations ab.

Die damals benutzten Lösungen sind sämtlich als mit Luft gesättigt anzusehen. Sie waren häufig geschüttelt, sowohl bei der Herstellung der Lösung, als auch vor jedem Gebrauch, um Temperaturunterschiede auszugleichen. Die gute Reproduzierbarkeit der damaligen Messungen spricht auch dafür, daß der Gasgehalt immer nahezu der gleiche war.

Eine Wiederholung der damaligen Messungen mit entgasten Lösungen schien aus zwei Gründen besonders wichtig. Das Ergebnis muß nicht nur eine Prüfung der neuen Erkenntnis, den Gaseinfluß betreffend, ermöglichen, sondern es

1) A. Bühl, a. a. O.

stellt auch eine Prüfung der damaligen Deutung des Maximums in den experimentell erhaltenen Kurven dar. Wenn nämlich die in Fig. 4 dargestellten „Gaspotentiale“ sich den durch die Alkalichloridionen hervorgerufenen Potentialen einfach überlagern, dann muß das Maximum sich jetzt verschieben, da die Gaswirkungen auch von der Salzkonzentration abhängen.

Es wurden daher die früheren Messungen für NaCl mit entgasten Lösungen wiederholt, wobei die Konzentrationen der

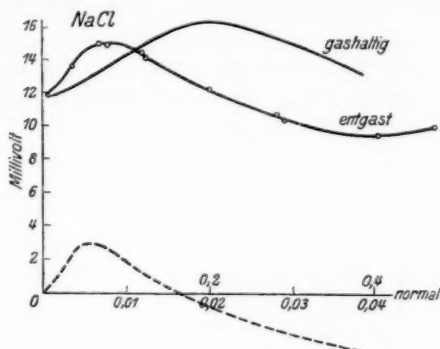


Fig. 5

beiden sich gegenüber stehenden Lösungen wieder sich wie 1:10 verhielten und zwischen 0,001- und 1-normal variiert wurden. (Über die Gründe für die Wahl dieses Konzentrationsverhältnisses vgl. die angegebene Arbeit.)

Die unmittelbar erhaltenen Spannungen der Gesamtkette sind aus Fig. 5 zu ersehen. Die Meßgenauigkeit erreichte nicht ganz die frühere, da die entgasten Lösungen nicht so konstante Werte gaben, offenbar als Folge der sehr umständlichen und langwierigen Konzentrationsabgleichung, wobei doch wieder etwas Luft aufgenommen wird. Eine Entgasung nach erfolgter Abgleichung liefert keine besseren Ergebnisse, weil bei der Entgasung kleine Konzentrationsunterschiede durch Verdampfung auftreten.

Zum Vergleich sind die früher an lufthaltigen Lösungen bestimmten Potentialdifferenzen ebenfalls eingezeichnet. Die Verschiebung des Maximums ist ganz ausgeprägt, aber auch die Höhe desselben ist bei gasfreien Lösungen geringer.

Die Verschiebung und Abnahme des Maximums ist nach Früherem zu deuten als Verringerung des Oberflächenpotentials des reinen Wassers bei entgastem Zustand und als steilerer Abfall des Potentials mit wachsender Elektrolytkonzentration, ist also in qualitativer Übereinstimmung mit dem bisherigen Ergebnis der vorliegenden Arbeit.

17. Man kann aber auch quantitative Vergleiche ziehen, indem man von der Annahme ausgeht, daß sich die durch das Gas bedingte Potentiale additiv dem Elektrolytpotential überlagern. Dann kann man durch Verbindung der seinerzeit für lufthaltige Lösungen extrapolierten Kurve (Fig. 4), die das Oberflächenpotential in seiner Abhängigkeit von der Ionenkonzentration darstellt, mit der Kurve der Fig. 2, die den

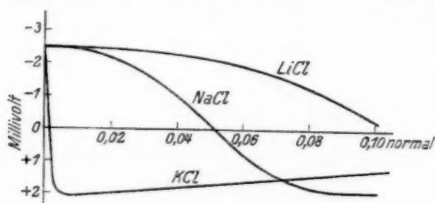


Fig. 6

Gaseinfluß als Funktion der Salzkonzentration wiedergibt, den Verlauf des Oberflächenpotentials für gasfreie Lösungen berechnen, indem man einfach die Differenz der Ordinaten bildet. Man erhält so Fig. 6.

Reines Wasser hätte jetzt in gasfreiem Zustand eine Doppelschicht, deren Potentialdifferenz 2,5 Millivolt beträgt, mit der negativen Ladung nach außen. Die Umkehrkonzentrationen für KCl, NaCl und LiCl liegen bei viel niedrigeren Konzentrationen als bei Gasgehalt.

Beschränkt man sich wieder auf die Kurve für NaCl, und bildet die Differenz zwischen der Kurve in Fig. 6 und einer gleichen mit zehnfacher Steilheit gezeichneten, entsprechend einer zehnfach konzentrierteren Lösung, so erhält man die in Fig. 5 gestrichelt gezeichnete Kurve. Sie stellt die Differenz der Oberflächenpotentiale der beiden sich gegenüber stehenden Lösungen dar. In der meßbaren Kette kommt noch das Diffusionspotential zwischen den Lösungen hinzu, das in

dem untersuchten Konzentrationsbereich mit steigender Konzentration von 11,75 auf 12,1 Millivolt ansteigt. Verschiebt man also die gestrichelte Kurve um diesen Betrag nach oben, so erhält man die zu erwartende Gesamtpotentialdifferenz der Kette. Vergleicht man damit das unmittelbare Meßergebnis in Fig. 5, so erkennt man, daß Lage und Höhe des Maximums in ziemlicher Übereinstimmung sind. Das gemessene Maximum beträgt 3,1 Millivolt (unter Berücksichtigung des Diffusionspotentials) und liegt bei den Konzentrationen 0,075/0,0075-normal, während das unter der Annahme der Additivität berechnete Maximum sich von 0,2/0,02-normal nach 0,06/0,006-normal hätte verschieben sollen und 2,4 Millivolt betragen müßte. Es wäre also allein schon aus der Messung der Konzentrationskette mit entgasten Lösungen (Fig. 5) der Schluß zu ziehen, daß der Gasgehalt die Potentialdifferenz der Doppelschicht erhöht, und seine Wirkung mit steigender Elektrolytkonzentration abnimmt.

Die zwei Wege, Messung des Gaseinflusses bei gleichkonzentrierten Lösungen (12, 13) und Messung an Lösungen, deren Konzentration im Verhältnis 1:10 steht, führen also zu übereinstimmenden Ergebnissen, wenigstens solange es sich um mäßige Elektrolytkonzentrationen handelt. Bei stärker konzentrierten Lösungen treten jedoch beträchtliche Abweichungen zwischen beiden Methoden auf, wie aus der beobachteten und der berechneten Kurve der Fig. 5 hervorgeht. Bei der gasfreien Konzentrationskette liegt bei einem Konzentrationsverhältnis 0,4/0,04-normal ein Minimum der Gesamtspannung, bei weiter wachsendem Elektrolytgehalt steigt dieselbe wieder ein wenig an. Der aus den früheren, an gashaltigen Lösungen erhaltenen Werten und aus der Messung des Gaseinflusses auf gleichkonzentrierte Lösungen berechnete Verlauf gemäß der gestrichelten Kurve hat kein Minimum, sondern die Kurve sollte ziemlich stark weiter fallen.

Der Versuch einer Deutung dieser Abweichungen ist schwierig. Die eine Lösung ist hier schon so konzentriert (0,4- bis 0,8-normal), daß über den Ionenzustand nichts Sicheres ausgesagt werden kann. Es scheint denkbar, daß der Gaseinfluß bei solchen Konzentrationen sich nicht nur auf die Oberflächenschicht erstreckt, sondern vielleicht auch das Diffusionspotential ein

wenig verändert. Die Verschiebung des Maximums nach kleineren Salzkonzentrationen ist zweifellos dem Gaseinfluß auf die Oberflächendoppelschicht zuzuschreiben, und auch die Verschiebung der Umkehrkonzentration in Figg. 4 und 6 ist wohl außer Zweifel, da hier noch keine allzu hohen Konzentrationen vorliegen.

III. Betrachtung der experimentellen Ergebnisse

18. Es sollen nun die verschiedenen experimentellen Ergebnisse im Zusammenhang besprochen werden und dabei gleichzeitig der Versuch einer Deutung der ganzen Erscheinungen unternommen werden.

Das Auffallendste ist die Tatsache, daß die Gase aus dem angrenzenden Gasraum keinerlei elektrisch merklichen Einfluß auf die Doppelschicht haben, während die in Flüssigkeit vorher gelösten Gase bedeutende Wirkung ausüben. Für das Verständnis dieses Verhaltens ist es notwendig, auf die Beschaffenheit der in Frage kommenden Grenzschicht näher einzugehen. Faßt man die Kenntnis über den Wasserfalleffekt, und insbesondere über die Größe der dabei auftretenden Träger zusammen, so kommt man, wie in der Einleitung angedeutet, zu folgendem Bild der Wasseroberfläche.

Die an den Gasraum angrenzende oberste Schicht des Wassers enthält zahlreiche negative Ladungen bis zu einer Tiefe von $80 \cdot 10^{-8}$ cm, oder etwa 20 Moleküldurchmessern. Alle aus der Oberfläche beim Wasserfalleffekt herausgerissenen Träger von nahezu molekularer Größe bis zu diesem Durchmesser sind negativ, sowohl in reinem Wasser als auch in Kochsalzlösung. Unter dieser Schicht liegt die positive Belegung, die sich bis zu einem Abstand von $150 \cdot 10^{-8}$ cm von der äußersten Oberfläche erstreckt. Alle Träger von 80 bis $150 \cdot 10^{-8}$ cm Durchmesser sind positiv.

In Fig. 7 sind die Größenbereiche der Träger nach Messungen von Hrn. Busse¹⁾ so eingetragen, daß sich ein anschauliches Bild der elektrischen Ladungsverteilung ergibt. Als Abszisse ist die Konzentration aufgetragen, als Ordinate die

1) W. Busse, Ann. d. Phys. 76. S. 493. 1925.

Trägerdurchmesser, bzw. der Abstand der Ladungen von der äußersten Oberfläche. Man erkennt, daß die Größe der negativen Träger kaum von der Konzentration abhängt, daß dagegen mit wachsender Konzentration immer größere positive Träger hinzukommen. Die Ladungsdichte nimmt schon von recht kleinen Konzentrationen an stark ab, wie die schnell sinkende Trägersausbeute anzeigt.

Um aber alle Einzelheiten des Zusammenhanges von Trägerladung und Trägergröße verstehen zu können, muß man die Vorstellung von der einfachen Doppelschicht noch erweitern. Man wird dann zu der Annahme geführt, daß die negative Ladung ziemlich dicht an der äußersten Molekülschicht liegt, wie das in Fig. 7 schematisch angedeutet ist. Die positive

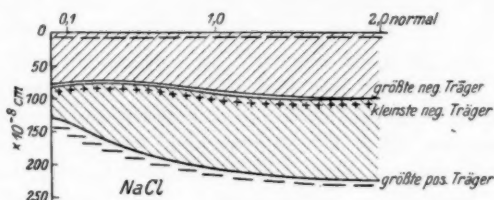


Fig. 7

Ladung müßte sich ebenfalls auf eine dünne Schicht beschränken, die etwas tiefer liegt, als der Durchmesser der größten negativen Träger angibt. Ihre Belegung an positiver Elektrizität muß aber doppelt so groß sein, wie die der außen gelegenen negativen Ladung. Nur so ist überhaupt das Auftreten positiver Träger des beobachteten Größenbereiches verständlich. Alle aus der Oberfläche abgerissenen Wasserteilchen bis zu $80 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ Durchmesser sind dann negativ, alle etwas größeren haben aber bereits ein positives Quant im Überschuß. In einer Tiefe von etwa $150 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ folgt dann nochmals eine negative Schicht mit derselben Dichte, wie die äußere, so daß insgesamt gleichviel positive und negative Quanten vorhanden sind. Erreicht der Tröpfchendurchmesser die letztgenannte Größe, so ist das Teilchen neutral.

Nur durch diese Annahme einer doppelt belegten positiven Schicht wird das Auftreten positiver Träger mit dem wohl-

definierten Größenbereich verständlich.¹⁾ Die einfache Doppelschicht könnte, wie Hr. Lenard auch seinerzeit schloß, nur negative Träger bis zu einer bestimmten Größe liefern, aber überhaupt keine positiven. Es schien dies in Übereinstimmung mit dem Befunde von Kähler²⁾, der nur negative Träger fand. Die späteren verfeinerten Messungen von Hrn. Busse (a. a. O.) zeigten jedoch, daß bei allen Abreißarten (Strahl, Sprudeln, Zerstäuber) stets positive Träger auftreten, wenn auch in wechselnder Menge.

Eine besondere Eigentümlichkeit der elektrischen Doppelschicht ist ihre erhebliche Dicke. Man muß auf Grund zahlreicher anderer Erfahrungen annehmen, daß die „Kapillarschicht“, d. h. die Schicht, die sich vor allem durch die Erscheinungen der Kapillarität bemerkbar macht, wesentlich dünner ist, als die Schicht, die sich gemäß der Wasserfallwirkung als elektrisch erweist. Es scheinen also die Kräfte, die die gewöhnliche Kohäsion darstellen, eine kleinere Wirkungssphäre zu haben als die für die elektrische Doppelschicht maßgebenden Kräfte, womit aber nicht gesagt sein soll, daß sie deshalb anderer Natur sein müßten. Man wird vielmehr beide als elektrischer Art anzusehen haben, wie Hr. Lenard es ebenfalls tat, nur das ja noch unbekannte Kraftgesetz über die Abhängigkeit dieser Kräfte von der Entfernung scheint die Verschiedenheit zu bedingen.³⁾

1) Daß die untere Grenze der positiven Trägergrößen in Wahrheit nicht so scharf ist, sondern daß in ganz geringen Mengen auch kleinere positive Träger auftreten, kann die Vorstellung über den Bau nicht stören, da, wie Hr. Busse zeigte, anzunehmen ist, daß gelegentlich die positive Schicht bei der Zerstäubung frei liegt, also der Normalzustand noch nicht wieder erreicht ist, wenn weitere Zerreißung schon wieder einsetzt. Außerdem kann auch Influenz seitens der bereits abgetrennten negativen Träger auf die Abreißstelle positive Ladung entstehen, die aber nicht der natürlichen Doppelschicht entspricht. Freiliegende Unterschicht und Influenz können aber nicht den beobachteten Größenbereich der positiven Träger erklären.

2) K. Kähler, Ann. d. Phys. 12. S. 1119. 1903.

3) Derart, daß in 3—4 Moleküldurchmesser Abstand von der Oberfläche die Dichte normal wird und der einwärts gerichtete Zug der Kräfte aufhört, während bis in 40 Moleküldurchmesser Tiefe noch Elektronenübertritt bewirkt wird.

19. Betrachten wir nun die Einwirkung des Gases auf die Doppelschicht: Falls die gasfreie Flüssigkeit an das Gas grenzt, wird durch die nach außen wirkenden Molekularkräfte zweifellos eine Verdichtung des Gases an der Flüssigkeitsoberfläche stattfinden.

Die Adsorptionsgeschwindigkeit der Gasmoleküle aus dem Gasraum wird sehr groß sein. Man berechnet sie angenähert aus den einfachen Beziehungen der kinetischen Gastheorie, wonach $\frac{1}{3} Nv$ -Moleküle in der Zeiteinheit gegen 1 cm^2 der Flüssigkeitsoberfläche stoßen. Das sind für Luft rund $4 \cdot 10^{23}$ Moleküle. Da auf 1 cm^2 Oberfläche etwa 10^{15} Wassermoleküle kommen, so wäre nach $2,5 \cdot 10^{-9}$ Sek. jedes Wassermolekül einmal von einer Luftmolekel getroffen, und wenn man auch nicht annimmt, daß jeder Zusammenstoß zu einer Adsorption führt, so folgt doch eine außerordentlich kurze Zeit für die Bildung einer monomolekularen Adsorptionsschicht. Da die Rieselflüssigkeit im Augenblick der Messung etwa 0,1 Sek. alt ist, und das Alter der Strahloberfläche beim Abreißen des Tropfens auch auf mindestens 10^{-3} Sek. geschätzt werden darf (vgl. 20), so werden sicher beide Lösungen bereits eine monomolekulare Gasschicht besitzen.

Eine Entscheidung, ob eine elektrische Wirkung dieser Gasschicht überhaupt nicht zukommt, oder ob beide Oberflächen gleiche, also in der Messung sich aufhebende Zusatzpotentiale bekommen, ist aus dem negativen Ausfall der Versuche mit variierter Gasatmosphäre (11) nicht zu treffen.

Es wurden daher einige Versuche unternommen, den Sondenstrahl mit einer anderen Gasatmosphäre zu umgeben als die Rieselflüssigkeit. Die Versuche fielen negativ aus, es war keine Änderung des Potentials zu bemerken, wenn plötzlich das Gas in der Umgebung des Sondenstrahles durch ein anderes ersetzt wurde. Die Versuche sind jedoch nicht als einwandfrei zu bezeichnen, da sie getrennte Gaszuführung verlangen, wobei entweder eine Gasdüse sich in dem sonst nur von Flüssigkeitsoberfläche umschlossenen Hohlraum befindet, oder der Strahl erst innerhalb des Hohlraums aus einem Rohr austritt, was zu Fälschungen Anlaß gibt. Die Düsen kommen auch mit dem neuen Gas in Berührung und verändern vielleicht ebenfalls ihr Oberflächenpotential.

Versuche mit evakuiertem Meßraum sind ebensowenig von Bedeutung. Eine Entscheidung, ob Gaswirkung vorliegt oder nicht, konnte indessen durch folgenden Versuch vorgenommen werden. Da auf Grund der Messungen an gashaltigen Lösungen (12) feststeht, daß die elektrische Wirkung der absorbierten Gase eine Funktion der Elektrolytkonzentration ist, so wäre möglich, daß auch die etwa vorhandene Wirkung des von außen her adsorbierten Gases von der Konzentration abhängt. Unter diesem Gesichtspunkt wurden die Versuche mit zwei verschiedenen konzentrierten Lösungen (11) unternommen. Da gemäß des Ergebnisses von (12) die Gaswirkung bei KCl-Lösung mit Stickstoffgehalt von 3,1 auf 2,9 Millivolt sinkt, wenn die Konzentration von 0,02 auf 0,05-normal steigt, mit Sauerstoff aber von 2,9 auf 2,3 Millivolt, so war zu erwarten, daß beim Übergang von Stickstoff- zu Sauerstoffatmosphäre (bei entgasten Lösungen) die meßbare Gesamtpotentialdifferenz der Kette um 0,4 Millivolt sich ändern würde. Die genannten Konzentrationen wurden gewählt, weil sich dann nach Fig. 2 die spezifische Wirkung der beiden Gase am deutlichsten zeigt. Die Meßgenauigkeit betrug bei diesen Konzentrationen etwa 0,1 Millivolt. Eine Änderung war nicht feststellbar.

Es dürfte damit entschieden sein, daß *das aus dem Gasraum innerhalb der ersten Zehntel Sekunden adsorbierte Gas die Potentialdifferenz der Oberflächendoppelschicht nicht ändert.*

20. Die experimentellen Ergebnisse von (12) zeigen die beträchtliche Wirkung des in der Gesamtflüssigkeit gelösten Gases auf die Potentialdifferenz der Oberflächendoppelschicht. Der Gasgehalt bewirkt eine Vergrößerung der schon vorhandenen Potentialdifferenz bei Salzlösungen der verwendeten Konzentrationen, indem er das Potential der Oberfläche weiter erniedrigt.

Diese Wirkung der gelösten Gase hat eine deutlich erkennbare Ausbildungszeit. Die entsprechenden Werte der Gruppen A und B der Tab. 2 stimmen nicht vollkommen überein. Stets ist die erhaltene Spannungsdifferenz größer, wenn die Rieselflüssigkeit Gas enthält. Die Oberfläche der Rieselflüssigkeit ist im Augenblick der Messung älter als diejenige des Stahls bei seiner Auflösung in Tropfen. Zu einer Abschätzung der in Frage kommenden Zeiten kommt man durch folgende Über-

legung: Der Strahl tritt mit einer Geschwindigkeit aus der Düse aus, die sich unter Vernachlässigung der inneren Reibung leicht aus der bekannten Formel für die Ausflußgeschwindigkeit der Flüssigkeiten berechnet. Man findet bei der vorliegenden Druckhöhe von 50 cm $V = 3$ m/sec. 5 cm unterhalb der Düse zerfällt der Strahl in Tropfen. Unter der Annahme, daß die Oberfläche während dieser Dauer des freien Strahles nicht erneuert würde, kann man ihr Alter beim Zerfall in Tropfen (also zur Meßzeit) gleich der Fallzeit für die 5 cm lange Strecke setzen, also gleich 0,017 Sek. Dies ist eine obere Grenze für das Oberflächenalter. Sie dürfte aber nicht allzuweit von dem wahren Alter abweichen, da innere Wirbel im Strahl wohl kaum die einmal an der Oberfläche befindlichen Moleküle wieder ins Innere ziehen und durch neue ersetzen. Es dürften im wesentlichen nur tangentielle Verschiebungen in der einmal gebildeten Oberfläche stattfinden. Nur so ist ja die wohlbekannte zeitliche Änderung der Oberflächenspannung frischer Wasseroberflächen¹⁾ verständlich, die sowohl an schwingenden Tropfen, als auch, und gerade mit besonderer Feinheit, bei einem Meßverfahren zu beobachten ist, wobei die Oberfläche durch Zerstäuben des Wassers erzeugt wird. Nach plötzlich abgestelltem Zerstäuben ändert sich die Oberflächenspannung innerhalb der ersten tausendstel Sekunden deutlich und nach bestimmten Gesetzen, obwohl die Flüssigkeit noch in heftiger Bewegung ist.

Während also das Alter der Sondenoberfläche höchstens 0,017 Sekunden beträgt, ist die Oberfläche der Rieselflüssigkeit bei der Messung etwa 0,3 Sek. alt. Die Zeit ist leicht unmittelbar bestimmbar, indem man an die Überlaufstelle (vgl. Fig. 1) einen Tropfen Farbstofflösung mittels eines Glasfädchens bringt und direkt sehen kann, daß der Farbstreifen nach etwa 1 Sek. das untere Ende des Rieselrohres erreicht. Die Messung geschieht in der Höhe, wo der Sondenstrahl in Tropfen zerfällt, etwa $\frac{1}{3}$ der Rohrlänge vom oberen Ende entfernt. Da das Rieseln ein Gleiten mit nahe konstanter Geschwindigkeit ist, und auch hier wohl die einmal gebildete Oberfläche ohne Molekülaustausch

1) P. Lenard, Wied. Ann. 30. S. 209. 1887; R. Hiss, Diss. Heidelberg 1913; H. Steyer, Diss. Heidelberg 1924; E. Kleinmann, Ann. d. Phys. 80. S. 245. 1926.

mit tieferen Schichten altert, so wird ein Alter von $\frac{1}{3}$ Sek. der Wirklichkeit ebenfalls nahekommen.

Man muß dann den Versuchen entnehmen, daß das Gasgleichgewicht (oder das Gleichgewicht der Gaswirkung) nach $\frac{1}{100}$ Sek. noch nicht ganz erreicht ist, aber doch schon ziemlich weitgehend.

21. Das Vorhandensein einer merklichen Ausbildungszeit deutet darauf hin, daß eine Konzentrationsverschiebung des Gases in der Oberfläche stattfindet. Es sprechen zahlreiche Erfahrungen dafür, daß es sich dabei um eine Konzentrationsvermehrung in der Grenzschicht handelt, daß also Gas aus dem Innern der Flüssigkeit in die Doppelschicht einwandert.

Rechnet man aus der Löslichkeit der Gase, um einen Vergleich mit den Salzlösungen zu haben, die Anzahl der Grammmoleküle des Gases im Liter Wasser aus, so kommt man zu folgenden Zahlen:

N ₂	O ₂	H ₂
17	34,5	19 cm ³ /Liter bei 18°
0,0007	0,0015	0,00086 normal
80 000	37 000	65 000 Wassermoleküle (H ₂ O) auf 1 Gasmolekül

Die Gaslösungen sind von der Größenordnung $\frac{1}{1000}$ -normal, also durchaus vergleichbar mit dem Salzgehalt der benutzten verdünnten Lösungen. (Die Löslichkeit der Gase in Salzlösungen ist ein wenig geringer als in reinem Wasser, auf das sich obige Angaben beziehen, doch spielt das bei den hier verwendeten Elektrolytkonzentrationen noch keine Rolle.)

Die Angaben beziehen sich außerdem auf das Innere der Lösungen. Nach einem von Hrn. Lenard aufgestellten Satz¹⁾ häufen sich an der Oberfläche die Moleküle mit kleinem Volumen. Sind also die gelösten Gasmoleküle kleiner als die Wassermoleküle, so häufen sich die ersteren in der Oberfläche an (positive Adsorption). Über die Größe der Gasmoleküle ist allerdings nicht viel bekannt, aus der Diffusionsgeschwindigkeit der Gase im Wasser kann man aber schließen, daß sie kleiner sind als die Wassermoleküle, die obendrein bei Zimmer-

1) P. Lenard, Probleme komplexer Moleküle I. S. 16 f.

temperatur zum größten Teil zu HO_2 vereinigt sind.¹⁾ Ein Grund, Wasseranlagerung an die Gasmoleküle anzunehmen, liegt nicht vor, da die Gase keine elektrischen Ionen bilden. Man wird demnach Anhäufung der Gasmoleküle in der Oberflächenschicht annehmen können.

Zu demselben Entschluß kommt man auf Grund einer von Gibbs durch thermodynamische Überlegungen gefundenen Beziehung²⁾, wonach positive Adsorption dann eintritt, wenn die Oberflächenspannung einer Lösung mit steigender Konzentration des gelösten Stoffes sinkt. Der Konzentrationsüberschuß a in der Oberfläche wird dann

$$a = - \frac{c}{R \Theta} \frac{\partial \alpha}{\partial c},$$

worin c die Konzentration im Innern und α die Oberflächenspannung bedeutet. (R die Gaskonstante und Θ die absolute Temperatur.)

Qualitativ ist der Satz gleichbedeutend mit dem von Quincke experimentell gefundenen Satz, daß sich der Stoff in der Oberfläche häuft, der die kleinere Oberflächenspannung hat.³⁾

Soweit bis jetzt bekannt, dürfte tatsächlich die Oberflächenspannung von Gaslösungen geringer sein als die gasfreier Flüssigkeiten und also positive Adsorption zu erwarten sein. Die Oberflächenspannung des Wassers sinkt bei Sättigung mit Luft vom Atmosphärendruck um 1 v. H.⁴⁾ Diese Änderung stellt sich erst nach heftigem Schütteln des Wassers mit dem Gas ein, die Aufnahme erfolgt also verhältnismäßig langsam. Es dürfte dies vielleicht auch der Grund sein, warum Hr. Lenard keine sofortige Änderung der Oberflächenspannung von mehr als 0,5 v. H. beobachten konnte, wenn man plötzlich Luft zu Wasser im Vakuum zuließ. Hr. Lenard gibt an, daß erst nach Tagen eine Änderung der Oberflächenspannung des ruhig stehenden Wassers eintrat, die man aber auch dem allmählichem

1) R. Eötvös, Wied. Ann. 27. S. 448. 1886; P. Lenard, Sitz-Ber. d. Heidelberger Akad. A 18. 1910.

2) J. W. Gibbs, Connecticut Acad. Trans. 3. 1878; Deutsch von W. Ostwald: J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, Leipzig 1892.

3) G. Quincke, Pogg. Ann. 139. S. 1. 1870.

4) A. Kundt, Wied. Ann. 12 S. 538. 1881; Bönnicke, Diss. Münster 1905; Magini, Atti d. R. Accad. dei Lincei 20 I. S. 30. 1911.

Eindringen von Verunreinigungen aus der Luft zuschreiben konnte.

Für den Quinckeschen Satz genügt die Feststellung, daß verflüssigte Gase eine viel kleinere Oberflächenspannung haben als das Wasser.

Noch ein weiterer Grund spricht für positive Adsorption. Nach Überlegungen von Hrn. Lenard¹⁾ erfolgt die Anreicherung der Oberfläche mit Molekülen, die kleineres Volumen haben, als das der Lösungsmittelmoleküle, viel langsamer, als die Verarmung der Oberfläche an komplexen Molekülen, wie etwa bei den Salzlösungen. Denn bei der Anreicherung müssen erst genügend Moleküle aus dem Innern nachdiffundieren. Hr. Lenard kommt zu dem Ergebnis, daß z. B. Rohrzucker bereits nach 10^{-8} Sekunden sich im Gleichgewicht an einer neu gebildeten Oberfläche befindet, während für den Fall, daß im Wasser die meisten Moleküle die Zusammensetzung H_4O_2 haben, und man die wenigen H_2O -Moleküle als den gelösten Stoff betrachtet, erst nach 10^{-2} Sekunden die Ausbildung des Oberflächengleichgewichts vollendet wäre. Damit steht im Einklang, daß in vorliegender Arbeit bei den Gaslösungen ein Unterschied in der Oberflächenpotentialdifferenz gefunden wurde, je nachdem, ob die Oberfläche bei der Rieselflüssigkeit $\frac{1}{10}$ Sekunde war, oder bei der Sondenflüssigkeit nur einige $\frac{1}{1000}$ oder $\frac{1}{100}$ Sekunden (11, 20). Die früher untersuchten Salzlösungen mit konstantem Luftgehalt zeigten einen solchen Unterschied nicht, weil die stets gashaltigen Lösungen beim Vertauschen derselben keine Änderung wegen des Gases ergeben können. Stets war die mit dem Elektrometer verbundene Oberfläche noch ein wenig vom Endzustand entfernt und alle Potentialdifferenzen sind daher um ein oder zwei Zehntel Millivolt zu klein geworden. Also bei den Gaslösungen langsamere Ausbildung der Doppelschicht als bei den Salzlösungen mit ihren komplexen Ionen. Alle Überlegungen führen demnach zu der Annahme, daß in der Oberfläche erhöhter Gasgehalt herrscht.

22. Die verschiedenen Gase zeigen in bezug auf ihren Einfluß auf die Potentialdifferenz der Doppelschicht deutliche

1) P. Lenard, Probl. komp. Mol. II. S. 17ff.

quantitative Unterschiede. Es ist aber schwierig, Beziehungen zu solchen Eigenschaften herauszulesen. Zunächst müßte die wahre Konzentration des Gases in der Oberflächenschicht bekannt sein, aber zu zahlenmäßigen Angaben auf Grund der Betrachtungen in (20), auch nur zur relativen, reichen die Grundlagen nicht aus. Auch besteht eine Schwierigkeit in der notwendigen Unterscheidung zwischen der elektrisch wirksamen Schichtdicke und der „Kapillarschicht“ (18), so daß z. B. bei genügender Kenntnis der Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Gaskonzentration die Anwendung der Gibbs'schen Formel nur die Gaskonzentration in einem kleinen oberen Teil der elektrisch wirksamen Schicht angeben würde.

Möglicherweise liegt hierin auch der Grund, weshalb nur die vorher in der Flüssigkeit gelösten Gase wirksam sind, nicht die Gasatmosphäre. Die Adsorption von außen bildet zwar schnell eine dünne Gashaut, aber das Einwärtswandern der Gasmoleküle in tiefere Schichten ist durch die Volumkräfte erschwert. Der Hauptdiffusionswiderstand beim Eintritt eines Gases in eine Flüssigkeit läge dann in der äußersten Molekülschicht.

Eine Beziehung zur Dielektrizitätskonstanten der Gase scheint zu bestehen. Denn Stickstoff und Wasserstoff sind ziemlich gleich konzentriert (nach der gewöhnlichen Löslichkeit). Wasserstoff hat aber eine viel kleinere Dielektrizitätskonstante und hat vielleicht deshalb weniger Einfluß auf die Potentialdifferenz der Doppelschicht.

23. Die drei untersuchten Alkalichloride haben ebenfalls einen geringen spezifischen Einfluß auf die Gaswirkung. In Lithiumchloridlösungen sind die Änderungen des Potentialgefälles durch das gelöste Gas deutlich kleiner als in Lösungen von Kalium- oder Natriumchlorid (12). Vielleicht ist bei Anwesenheit von LiCl die Adsorption der Gase an der Oberfläche geringer, weil die Lithiumionen viel Wasser angelagert haben, welches dann für die Gaslöslichkeit ausscheidet. Bei stärker konzentrierten Salzlösungen macht sich dies sogar für die gewöhnliche Gaslöslichkeit deutlich bemerkbar und man hat versucht, daraus die Zahl der an ein Ion angelagerten Wassermoleküle zu berechnen.¹⁾

1) W. Manchot, Ztschr. für anorg. Chem. 141. S. 45. 1924.

In welcher Weise die Gase die Änderung des Oberflächenpotentials hervorrufen, ist unbekannt. Es mag sein, daß sie lediglich den Elektronenübertritt in dem primären Oberflächenfeld des reinen Wassers begünstigen¹⁾ und dadurch die Ladungsdichte erhöhen.

Zusammenfassung

1. Die Kenntnis über den Sitz der Doppelschicht wird besprochen (1—5). Die Bestimmung der Potentialdifferenz der Doppelschicht bietet ein Mittel zu erneuter Untersuchung des Gaseinflusses (6).

2. In Wasser gelöste Gase (N_2, O_2, H_2) bilden keine Ionen. Sie ändern auch nicht das Leitvermögen von Elektrolyten. Es tritt an der Grenze einer gashaltigen und einer entgasten Lösung kein durch das Gas bedingtes Diffusionspotential auf (8).

3. Die Potentialdifferenz der elektrischen Doppelschicht an der Oberfläche wäßriger, verdünnter Alkalichloridlösungen wird durch das angrenzende Gas nicht beeinflußt (11).

4. Die gelösten Gase erhöhen die Potentialdifferenz der Doppelschicht (12).

5. Die Erhöhung hängt von der Elektrolytkonzentration ab (13).

6. Die Gaswirkung hat eine deutliche Ausbildungszeit (12, 20).

7. Die Potentialdifferenz der Doppelschicht wird für gasfreie Lösungen neu bestimmt. Der Gasgehalt bedingt ein additives Zusatzpotential (16, 17).

8. Die Vorstellung über die Anordnung der elektrischen Ladung in der Doppelschicht wird erweitert. Die elektrische Doppelschicht und die „Kapillarschicht“ unterscheiden sich durch ihre Dicke (18).

9. Das aus dem Gasraum adsorbierte Gas bildet zunächst nur eine elektrisch unwirksame „Kapillarschicht“ (19, 22).

10. Die in der Flüssigkeit vorher gelösten Gase werden an der Oberfläche positiv adsorbiert, wobei auch die dickere elektrische Doppelschicht verändert wird (20, 21).

1) A. Bühl, Ann. d. Phys. 83. S. 1220. 1927.

(Eingegangen 1. Oktober 1928)

2. Über den elementaren Vorgang der Emission und Absorption des Lichtes;

von J. Stark

Inhalt: 1. Grundzüge des neuen Bildes. — 2. Der zeitliche Verlauf des elementaren Vorganges der Lichtemission. — 3. Fälle der Lichtemission durch Kathodenstrahlen. — 4. Fälle elementarer Absorption

1. Grundzüge des neuen Bildes

Soweit in den vergangenen Jahrzehnten theoretischen Abhandlungen über die Emission und Absorption des Lichtes überhaupt eine anschauliche Vorstellung über den elementaren Vorgang in diesen Erscheinungen zugrunde gelegt wurde, war es, bis in die letzte Zeit, das Bild der Koppelung einer räumlich divergent verlaufenden Welle mit einem beschleunigten Elektron (schwingenden elektrischen Dipol). Wer mit den experimentellen Untersuchungen, welche einen Schluß auf den elementaren Vorgang der Umformung der Lichtenergie ziehen lassen, vertraut ist, hat heute erkannt, daß jenes Bild nicht der Wirklichkeit entspricht. In meiner Schrift über die Atomstruktur und Atombindung¹⁾ habe ich ein neues Bild von dem elementaren Vorgang der Lichtumformung entworfen, welches die bisherige Erfahrung über die Emission und Absorption des Lichtes zwanglos in sich aufnimmt. Aufgabe der vorliegenden Mitteilung ist es, dieses Bild weiter auszuführen und es zur Deutung einer Reihe von Erfahrungen anzuwenden.

Zunächst seien die wesentlichen Züge des neuen Bildes von dem elementaren Vorgang der Lichtumformung hervorgehoben. Nach ihm ist die Lichtenergie raumzeitlich in individuellen Körpern (Lichtwirbeln) angeordnet; deren Energie wird durch das Produkt aus ihrer Frequenz und der Planck-

1) J. Stark, Atomstruktur und Atombindung. Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1925.

schen Konstante h gegeben. Ferner werden nach ihm jedem Elektron in einem Atom bestimmte Gleichgewichtslagen und damit für diese bestimmte Werte der an ihm sitzenden Energie zugewiesen; das Elektron selbst wird aufgefaßt als raumzeitliche individuelle Anordnung von Energie bestimmter Frequenz (Quantenwirbel). Von der Energie E des Elektrons kann sich ein Teil in der Form eines Lichtwirbels abtrennen und danach als selbständiges Individuum auftreten; dies geschieht, wenn das Elektron gegenüber seinem Atomion in eine Gleichgewichtslage von bestimmter Energie E_g sich begibt und dabei in einer Reaktion mit seinem Atomion den Energieüberschuß $E - E_g$ in Form eines Lichtwirbels von der Frequenz $n = \frac{E - E_g}{h}$ von sich fortstößt (elementare Emission).

Umgekehrt kann die Energie eines Lichtwirbels wieder restlos in das Feld eines Quantenwirbels überströmen und dessen Energie um den Betrag hn vermehren, indem das Elektron bei seiner ablenkenden Einwirkung auf den Lichtwirbel und bei der Übernahme von dessen Energie seine Gleichgewichtslage (Energie E_g) in der Atomstruktur gegenüber seinem Atomion verläßt und mit der Energie $E_g + hn$ eine Bewegung von seiner Gleichgewichtslage weg beginnt (elementare Absorption).

Für das Verständnis des elementaren Vorganges der Umformung der Lichtenergie ist die Beachtung folgender Punkte wichtig. In diesem Vorgang treten nicht allein das Elektron und der Lichtwirbel miteinander in Wechselwirkung, sondern an dieser ist noch ein dritter Körper, das dem Elektron gegenüberstehende positive Atomion, beteiligt. Und sowohl die Emission wie die Absorption eines Lichtwirbels ist unmittelbar mit einer Gleichgewichtslage eines Elektrons gegenüber seinem Atomion verknüpft, insofern diese eine bestimmte Energie dem Elektron vorschreibt; das Elektron kann in der Gleichgewichtslage nicht zur Ruhe kommen, ohne zuvor durch Abstoßung seiner überschüssigen Energie in der Form eines Lichtwirbels seine Energie der Gleichgewichtslage angepaßt zu haben; und es kann bei der Absorption eines Lichtwirbels dessen Energie nicht an sich halten, ohne seine Gleichgewichtslage zu verlassen.

Das neue Bild von dem elementaren Vorgang der Umformung der Lichtenergie nimmt, soweit ich es geprüft habe, die bekannten Fälle von Emission und Absorption des Lichtes in sich auf. Unter ihnen ist der bekannteste und wichtigste der Fall der „Eigenschwankung“; er liegt dann in der Emission vor, wenn das Elektron von einer energiereicheren (höheren) Gleichgewichtslage E_{go} nach einer energieärmeren (tieferen) Lage E_{gu} schwankt und beim Einspringen in diese einen Lichtwirbel von der Frequenz $n = \frac{E_{go} - E_{gu}}{h}$ abstößt. Der Fall einer Eigenschwankung liegt dann in der Absorption vor, wenn das Elektron in einer Gleichgewichtslage einen Lichtwirbel absorbiert, dessen Energie gerade ausreicht, um es in eine höhere Gleichgewichtslage zu heben.

Das im vorstehenden gebrauchte Wort Gleichgewichtslage bedarf noch einer Bemerkung. Der einfachste Fall einer Gleichgewichtslage des Elektrons in der Atomstruktur liegt dann vor, wenn sowohl der Mittelpunkt wie die Achse des Elektrons in bezug auf ein mit dem Atomkern fest verbundenes Achsensystem ruht. Das Wort Gleichgewichtslage soll aber auch den Fall umfassen, daß der Mittelpunkt oder die Achse des Elektrons in bezug auf ein solches Achsensystem eine stationäre Bewegung ausführt, wenn nur diese konservativ ist, also die an dem Elektron sitzende Energie ungeändert läßt.

2. Der zeitliche Verlauf des elementaren Vorganges der Lichtemission

An dem elementaren Vorgang der Lichtemission lassen sich drei Akte unterscheiden. Wir führen im nachstehenden diese Unterscheidung durch für den Fall der Eigenschwankung an einem Atom, also für den Fall der Emission einer für das Atom charakteristischen Spektrallinie.

In diesem Falle befindet sich ein Elektron des Atoms anfänglich in einer höheren Gleichgewichtslage innerhalb der Atomstruktur; die Zeitdauer („Ruhezeit“), während welcher es in einer solchen Lage stationär sich aufhält oder „ruht“, ist unbestimmt und hängt von den Zufälligkeiten der äußeren Einwirkungen auf das Elektron ab. Der erste Akt der

Emission setzt ein, wenn das Elektron durch eine äußere Einwirkung so aus seiner anfänglichen Gleichgewichtslage geworfen wird, daß es nach einer energetisch tieferen Gleichgewichtslage zu fallen oder schwanken beginnt. Diese Schwingungsbewegung findet ihren Abschluß in unmittelbarer Nähe einer tieferen Gleichgewichtslage. Hier setzt sich der erste Akt der Emission im zweiten fort, nämlich in der Ablösung eines Lichtwirbels aus dem Energiefelde des Elektrons („Umformung“ der Wirbelenergie). Und dieser Akt setzt sich fort im dritten und letzten Akt der elementaren Emission, nämlich in einer Wechselwirkung („Ablenkung“) zwischen dem neu gebildeten Lichtwirbel und dem an seine neue Gleichgewichtslage gebundenen Elektron; am Ende dieses Aktes ruht das Elektron in seiner Gleichgewichtslage und der emittierte Lichtwirbel läuft mit Lichtgeschwindigkeit in einer ausgezeichneten Richtung von seinem Erzeugeratom fort.

Die Zeitdauer der Ablösung des Lichtwirbels von dem Energiefelde eines Elektrons im Falle der Emission und die entsprechende Zeitdauer bei der Umkehrung dieses Vorganges, also die Zeitdauer der vollständigen Übernahme der Energie eines Lichtwirbels in das Feld eines Elektrons sei im folgenden „Umformzeit“ genannt. In einer kürzlich erschienenen Mitteilung¹⁾ habe ich aus der atomistischen Konstitution der Lichtenergie gefolgert, daß die Umformzeit im elementaren Vorgang der Lichtemission unabhängig von dem Erzeugeratom von der Größenordnung der Periode des Lichtwirbels ist.

Die Zeitdauer der Wechselwirkung zwischen einem Atom und dem von ihm erzeugten Lichtwirbel am Ende der Umformung bei der Emission und die entsprechende Zeitdauer bei der Absorption, also die Zeitdauer der Wechselwirkung zwischen einem Lichtwirbel und einem Atom bis zum Beginn der Übernahme seiner Energie in ein Elektronfeld des Atoms sei im folgenden „Ablenkzeit“ genannt. Es ist zu vermuten, daß die Ablenkzeit durch die Eigenart eines Atoms und seiner Eigenschwankungen bestimmt wird und zwischen einem Wert von der Größenordnung der Periode und einem Vielfachen derselben variiert.

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 86. S. 1037. 1928.

Die Zeitdauer, während welcher ein Elektron bei einer Eigenschwankung zwischen zwei Gleichgewichtslagen im Falle der Emission oder der Absorption unterwegs ist, sei im folgenden Schwankungszeit genannt. Diese Bezeichnung halte ich für treffender als die in meiner Atomstrukturschrift benutzte Bezeichnung „Verweilzeit“. In dieser Schrift habe ich bereits darauf hingewiesen, daß die Schwankungszeit entsprechend der Verschiedenheit der Schwankungswege zwischen zwei Gleichgewichtslagen variiert. Was die Größenordnung der Schwankungszeit betrifft, so kann man vermuten, daß sie erheblich höher als die Umformzeit, also als die Periode des Lichtwirbels liegt. Wie im folgenden gezeigt wird, ist sie im Falle der Emission der Wasserstofflinie H_γ von der Ordnung 10^{-9} Sekunden.

Zwecks Ermittlung der Größenordnung der Schwankungszeit im Falle der Serienlinien des Wasserstoffs kann man folgende Überlegungen und Beobachtungen anstellen.

Die Änderung der Frequenz von Spektrallinien durch die Wirkung eines über die emittierenden Atome gelegten elektrischen Feldes erklärt sich auf Grund unseres Bildes von dem elementaren Vorgang der Lichtemission in folgender Weise. Durch die Wirkung des elektrischen Feldes werden die Gleichgewichtslagen der Elektronen eines Atoms und damit die zugeordneten Energiewerte der Elektronen um bestimmte Beträge geändert. Es wird darum im allgemeinen auch der Unterschied ΔE_g der zwei Gleichgewichtslagen, zwischen welchen die zugeordnete Eigenschwankung für die Emission einer Spektrallinie erfolgt, durch das elektrische Feld von dem Betrag $(\Delta E_g)_0$ auf den Betrag $(\Delta E_g)_e$ geändert. Es trifft also das Elektron in der unteren Gleichgewichtslage außerhalb des Feldes mit dem Energieüberschuß $(\Delta E_g)_0$ ein und emittiert beim Eintritt in sie einen Lichtwirbel von der Frequenz

$$n = \frac{1}{h} (\Delta E_g)_0.$$

Im elektrischen Feld dagegen trifft es an der unteren Gleichgewichtslage mit dem Energieüberschuß $(\Delta E_g)_e$ ein und emittiert beim Eintritt in sie einen Lichtwirbel von der Frequenz

$$n = \frac{1}{h} (\Delta E_g)_e.$$

Die Frequenzänderung durch das elektrische Feld beträgt also

$$\Delta n = \frac{1}{h} [(\Delta E_g)_e - (\Delta E_g)_0].$$

Es ist nun folgende Erscheinung möglich. Ein Elektron tritt eine Eigenschwingung an, wenn über ihm und seinem Atom noch das äußere elektrische Feld liegt; es geht also von einer elektrisch deformierten Gleichgewichtslage aus. Während des ersten Teiles der Schwingungsbewegung des Elektrons soll das elektrische Feld auch weiter über dem Elektron und seinem Atomion liegen bleiben. Danach aber soll das Feld in einer Zeit, die kurz ist im Verhältnis zur ganzen Schwingungszeit, fortgenommen werden und das Elektron den Rest seiner Schwingungsbewegung ohne die Einwirkung des äußeren elektrischen Feldes ausführen, also die untere Gleichgewichtslage im normalen, undeformierten Zustand treffen. Der Energieüberschuß, mit welchem es in diesem Falle an der unteren Gleichgewichtslage eintritt und welcher beim Übertritt in sie als Lichtwirbel emittiert wird, liegt offenbar zwischen dem Energieüberschuß mit Feld und dem Überschuß ohne Feld und ebenso liegt die Frequenz des an der unteren Gleichgewichtslage emittierten Lichtwirbels zwischen der Frequenz mit Feld und der Frequenz ohne Feld.

Die vorstehende Überlegung kann man durch folgenden Versuch prüfen. Man läßt Wasserstoffkanalstrahlen aus einem verhältnißlich starken elektrischen Feld in ein Raumgebiet von viel kleinerer Feldstärke oder von der Feldstärke Null übertreten und beobachtet nebeneinander die Frequenzen der Emission im Feld und der Emission im feldfreien Gebiet. Wenn dann die Schwingungszeit größer ist als die Zeitdauer für den Übertritt aus dem feldstarken in das feldfreie Gebiet, so wird man hier für die Eigenschwingungen, welche zum Teil in dem einen, zum anderen Teil in dem anderen Raumgebiet verliefen, im feldfreien Gebiet Frequenzen beobachten, welche zwischen der Frequenz im Feld und der Frequenz ohne Feld liegen und dieser um so mehr sich nähern, je kürzer der Bruchteil der Schwingungszeit ist, während dessen die Schwingungsbewegung im elektrischen Feld erfolgte.

Versuche von der vorstehenden Art haben nun H. Rausch

von Trautenberg, M. Bloch und R. Gebauer¹⁾ nach einer von Rausch von Trautenberg angegebenen Methode an- gestellt. Sie ließen nämlich Wasserstoffkanalstrahlen aus dem elektrischen Feld unmittelbar vor der Kathode in einen feld- freien Schlitz unterhalb der Kathodenoberfläche übertreten und beobachteten die Licht- emissionen im feldstarken Ge- biet vor der Kathodenober- fläche und im feldfreien Schlitz unter ihr. Rausch von Trautenberg und Gebauer haben das von ihnen für die Linie H_γ (p -Schwingungen) er- haltene Resultat in der hier wiedergegebenen Fig. 1 mit- geteilt. In ihrem unteren Teil zeigt diese Figur acht Kompo- nenten der Linie, welche in dem Feld vor der Kathode erscheinen; der obere Teil zeigt die Emission in dem feldfreien Schlitz unterhalb der Kathodenoberfläche und zwar in der Mitte die elektrisch unbeeinflusste Linie, welche solchen Eigenschwankungen entspricht, die vollständig außerhalb des elektrischen Feldes, sei es an bewegten oder an ruhenden H-Atomen erfolgten. Neben dieser unbeeinflussten Linie erscheinen im oberen Teil der Figur lichtschwache Fortsätze der stärksten H_γ -Kompo- nenten im feldfreien Raumgebiet des Schlitzes, und zwar wird in ihnen der Abstand von der unbeeinflussten Linie, also die Frequenzänderung, mit wachsendem Abstand von der Kathoden- oberfläche kleiner. Es liegt nahe, das Auftreten dieser Fort-

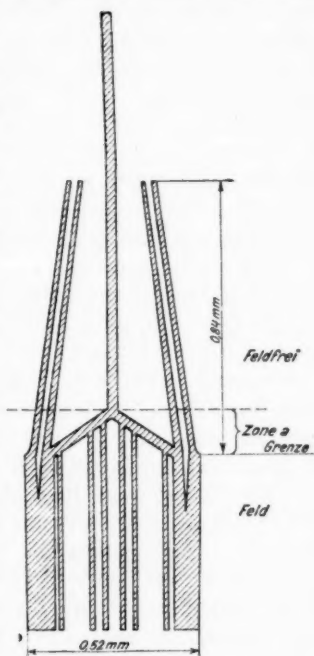


Fig. 1

1) H. Rausch von Trautenberg, Phys. Ztschr. 25. S. 607. 1924; M. Bloch, Ztschr. f. Phys. 35. S. 894. 1926; H. Rausch von Trautenberg und R. Gebauer, Ztschr. f. Phys. 44. S. 762. 1927.

sätze elektrisch beeinflusster Emission in das feldfreie Gebiet auf Grund der obigen Überlegungen in folgender Weise zu deuten. Wie bekannt ist, erfolgt die Emission der Wasserstoffkanalstrahlen zum Teil von Seite ruhender, zum Teil von Seite bewegter Atome. Dies gilt auch für die Emission der Kanalstrahlen vor der Kathodenoberfläche. An einem Teil der bewegten H-Atome im starken elektrischen Feld vor der Kathode legen die gehobenen Elektronen einen Teil ihres Schwankungsweges noch innerhalb des elektrischen Feldes, den Rest des Schwankungsweges jedoch außerhalb des Feldes im Raumgebiet des Schlitzes zurück; für diese Atome treffen also die Elektronen an der unteren Gleichgewichtslage mit einem Energieüberschuß ein, welcher der verteilten Schwankung entspricht und sich in Lichtwirbel der geänderten Frequenzen in den Fortsätzen umformt. Das Ende der Fortsätze ist denjenigen H-Atomen zuzuordnen, welche angenähert bei Beginn der starken räumlichen Änderung der Feldstärke in die Eigenschwankung eingetreten sind. Sie legten während dieser Schwankung gemäß der Figur einen Weg von 0,84 mm mit einer ungefähren Geschwindigkeit von $9 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ zurück. Hieraus berechnet sich als Größenordnung für die Schwankungszeit bei der Emission der Linie H_γ der Wert 10^{-9} Sek.

Die beschriebene Beobachtung der Herren Rausch von Traubenberg und Gebauer erschien mir so wichtig, daß ich ihr bestes Spektrogramm und eine Vergrößerung davon, welche mir Herr Rausch von Traubenberg zur Verfügung stellte, einer eingehenden Prüfung unterwarf. Auf Grund derselben halte ich es für sehr wahrscheinlich, daß die von ihnen beschriebene Erscheinung reell ist und nicht durch optische Fehler vorgetäuscht ist. In dieser Auffassung werde ich durch Beobachtungen verstärkt, welche ich selbst vor 10 Jahren machte. Ich ließ nämlich im Winter 1918/19 von meinem Schüler Brose¹⁾ in dem von mir damals geleiteten Greifswalder Institut die Lichtemission der H-Kanalstrahlen unmittelbar vor der Kathode des Glimmstromes zu dem Zweck untersuchen, aus der elektrischen Aufspaltung der Linie H_γ den räumlichen Verlauf der elektrischen Feldstärke vor der

1) E. Brose, Ann. d. Phys. 58. S. 731. 1919.

Kathode zu ermitteln. Brose erhielt eine Zerlegung der Linie H_γ , deren äußere Kontur in der schematischen Fig. 2 durch Schraffierung dargestellt ist. Aus ihr ist ersichtlich, daß von der Kathode weg auf einer kurzen Strecke (nach Brose 0,1 bis 0,5 mm) die elektrische Feldstärke erst rasch bis zu einem Maximum ansteigt und danach wieder langsam abfällt. Beim Studium der besten Broseschen Spektrogramme fiel mir auf, daß in dem Gebiet unmittelbar vor der Kathode, in welchem auf kurzer Strecke die Feldstärke ansteigt, die Kontur der äußeren Komponenten von H_γ nicht scharf war, sondern nach der Kathode zu einem lichtschwachen Fortsatz zeigte, wie er in der Fig. 2 durch Punktierung schematisch dargestellt ist. Damals hielt ich es für möglich, daß diese lichtschwachen Fortsätze dadurch verursacht seien, daß nahe an der Kathode in einem Querschnitt senkrecht zur Achse des Kanalstrahlenbündels die Feldstärke für einen Teil der Lichtemission nicht homogen gewesen sei. Heute, nach dem Studium des Spektrogramms der Herren Rausch von Trautenberg und Gebauer, halte ich jene Deutung für falsch und erkenne in den beschriebenen Fortsätzen elektrisch beeinflusster Lichtemission in das Gebiet kleinerer Feldstärke die von Rausch von Trautenberg und Gebauer beobachtete neue Erscheinung.

Die Schwankungszeit, welche sich aus den Angaben der genannten Beobachter angenähert berechnen läßt, bezieht sich auf die H-Linie H_γ . Es wird eine interessante Aufgabe sein, nach der Methode von Rausch von Trautenberg die Schwankungszeiten für die Linien H_α und H_β zu ermitteln. Da innerhalb einer Serie für die aufeinanderfolgenden Glieder der räumliche Abstand der höheren Gewichtslagen von der gemeinsamen tieferen Gleichgewichtslage mit wachsender Glied-

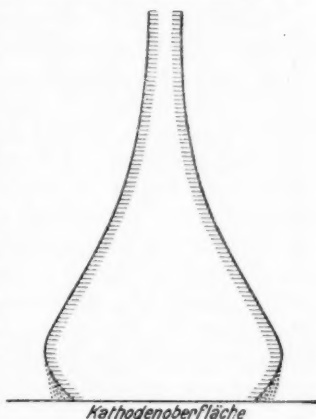


Fig. 2

nummer zunimmt, so ist zu erwarten, daß die *Schwankungszeit entlang einer Serie mit wachsender Gliednummer zunimmt*. Diese Erwartung dürfte sich in einer Erscheinung¹⁾ bestätigt finden, welche ich bereits vor längerer Zeit beobachtete. Ich ließ nämlich Kanalstrahlen auf die Atome eines Gases oder festen Körpers auffallen und beobachtete Fortsätze der an den gestoßenen Atomen auftretenden Emission von der Auftreffstelle weg. Die Länge dieser Fortsätze nahmen bei Wasserstoff, Helium und Lithium mit wachsender Gliednummer entlang einer Serie zu.

Es ist hier noch eine Bemerkung anzufügen über die Beziehung der obigen Ausführungen zu den Beobachtungen von W. Wien²⁾, A. J. Dempster³⁾ und H. Kerschbaum⁴⁾ über das Abklingleuchten der Kanalstrahlen. Gemäß den obigen Entwicklungen und gemäß den Beobachtungen von Rausch von Trautenberg und Gebauer sind die von den genannten Beobachtern ermittelten Abklingzeiten nicht im Sinne der sehr viel kleineren Schwankungszeit im elementaren Vorgang der Lichtemission zu deuten, sondern als Zeiten der Abklingung des angeregten Zustandes eines Atomaggregates, nämlich desjenigen Zustandes, welcher am einzelnen Atom einer Eigenschwankung an ihm vorausgeht. Wie leicht verständlich ist, hängt die Zustandsabklingung eines für Lichtemission angeregten Atomaggregates von den störenden Einwirkungen auf die Atomelektronen in höheren Gleichgewichtslagen ab und kann dementsprechend in weiten Grenzen variieren. Sie kann sich bei Beobachtung an verschiedenen Linien einer Serie zeitlich gleich schnell verlaufend ergeben, da die für die Linien verschiedenen Schwankungszeiten gegenüber der Abklingzeit des ihnen gemeinsamen angeregten Zustandes verschwindend klein sind.

3. Fälle der Anregung von Lichtemission durch Kathodenstrahlen

Im nachstehenden soll kurz gezeigt werden, welche Folgerungen über die Anregung von Lichtemission durch

1) J. Stark, *Ann. d. Phys.* **49**. S. 731. 1916.

2) W. Wien, *Ann. d. Phys.* **60**. S. 597. 1919; **66**. S. 229. 1920; **73**. S. 485. 1924; **83**. S. 1. 1927.

3) A. J. Dempster, *Astrophys. Journ.* **57**. S. 193. 1923.

4) H. Kerschbaum, *Ann. d. Phys.* **79**. S. 465. 1926; **83**. S. 287. 1927. **84**. S. 930. 1927.

Kathodenstrahlen aus dem neuen Bild von dem elementaren Vorgang der Lichtemission sich ergeben.

Beim Stoß eines Kathodenstrahles auf ein Atom treten in den meisten Fällen drei Körper in Wechselwirkung, das stoßende Elektron, ein ausgezeichnetes Elektron („Atomelektron“), das am Atom anfänglich in einer Gleichgewichtslage sitzt und in erster Linie von dem Stoß betroffen wird, und das diesem gegenüberstehende Atomion. Es sei die Betrachtung zunächst auf diese Fälle beschränkt.

Häufig ist der bekannte Fall, daß nach dem Ende der Wechselwirkung der drei Körper das Kathodenstrahlelektron außer Wirkungsweite des gestoßenen Atoms gekommen ist und das am Atom gestoßene Elektron in einer höheren Gleichgewichtslage als vor dem Stoße sich befindet; als Gleichgewichtslage sei hierbei auch die Lage des ruhenden Atomelektrons im Unendlichen gegenüber seinem Atomion mitgerechnet. Nachdem dieser Akt der Energieübertragung von dem Kathodenstrahl auf das gestoßene Atom vollendet ist, sind folgende Fälle von Eigenschwankungen am angeregten Atom möglich. Es kann das gehobene Elektron aus seiner neuen Gleichgewichtslage in seine anfängliche Gleichgewichtslage oder in eine Gleichgewichtslage zurückschwanken, welche zwischen der neuen und der anfänglichen Lage steht, oder wenn zwischen der neuen und der anfänglichen Lage auf Zwischenlagen andere Elektronen sich befinden, kann eines von diesen nach der tieferen Lage des ersten Elektrons schwanken und dieses auf eine dadurch frei gewordene Gleichgewichtslage fallen; dieser letzte Fall liegt bei der Emission der Röntgenlinien der schweren Elemente vor.

Ein weiterer möglicher Fall der Energieübertragung von seiten eines stoßenden Kathodenstrahles auf Atomelektronen besteht darin, daß in der Wechselwirkung der drei Körper, Kathodenstrahlelektron, Atomelektron und Atomion, auf das Atomelektron ein gewisser Betrag von Energie übertragen wird und die Wechselwirkung zum Abschluß kommt, bevor das Atomelektron eine höhere Gleichgewichtslage erreicht hat. Nach Abschluß dieses Stoßaktes läuft das Atomelektron im Atominnern weiter, bis es in einer Gleichgewichtslage nach Abstoßung der für diese Lage überschüssigen Energie zur

Ruhe kommt. Hierbei sind drei Fälle möglich. Erstens kann die auf das Atomelektron im Stoß übertragene Energie gerade so groß sein, daß sie zur Erreichung einer höheren Gleichgewichtslage eben ausreicht; aus dieser kann es dann wie in dem zuvor betrachteten Falle in einer Eigenschwankung auf eine tiefere Gleichgewichtslage zurückfallen.

Zweitens kann die übertragene Energie größer sein als die Energiedifferenz zwischen der anfänglichen Lage und derjenigen höheren Lage, auf welche das gestoßene Atomelektron beim Aufwärtsschwanen trifft. In diesem Falle stößt dann das Elektron beim Eintritt in die höhere Gleichgewichtslage seinen Energieüberschuß in der Form eines Lichtwirbels ab. Da der Energieüberschuß eine kontinuierliche Reihe von Werten innerhalb einer großen Zahl von Emissionseinzelfällen annehmen kann, so reihen sich die in dem betrachteten Falle emittierten Frequenzen in einem kontinuierlichen Spektrum aneinander. Wenden wir die vorstehenden Überlegungen auf die Elektronen der obersten Atomschale unter der Voraussetzung an, daß die Energie des stoßenden Kathodenstrahles nur wenig größer als die Ionisierungsenergie des gestoßenen Atoms ist, so dürfen wir erwarten, daß in diesem Falle *die Emission von Eigenfrequenzen infolge von Eigenschwankungen der obersten Atomelektronen begleitet ist von einer Emission eines kontinuierlichen Spektrums im Ultrarot oder im Anfang des sichtbaren Spektrums*. Es wird Aufgabe sachgemäßer experimenteller Untersuchungen sein, die vorstehende Folgerung zu prüfen.

Drittens kann die in einem rasch verlaufenden Stoß auf ein Atomelektron übertragene Energie kleiner sein als die Energiedifferenz zwischen der anfänglichen Lage des Elektrons und der nächst höheren Gleichgewichtslage. In diesem Falle kann das Elektron die höhere Lage nicht erreichen, sondern muß wieder nach seiner anfänglichen Lage zurückfallen und stößt dann beim Eintritt in sie seine überschüssige Energie, also den im Stoß auf es übertragenen Energiebetrag, als Lichtwirbel ab. Nun kann dieser Energiebetrag innerhalb gewisser Grenzen kontinuierlich variieren und demnach auch die Frequenz des emittierten Lichtwirbels. Wenden wir die vorstehenden Überlegungen auf die obersten Elektronen eines

Atoms an, so dürfen wir erwarten, daß Kathodenstrahlen, deren Energie etwas kleiner ist als die Energiedifferenz zwischen der tiefsten Lage und den nächst höheren Gleichgewichtslagen der obersten Elektronen eines Atoms, ein Aggregat von Atomen durch ihren Stoß zur Emission eines kontinuierlichen Spektrums etwas unterhalb der Eigenfrequenzen aus den Eigenschwankungen der obersten Atomelektronen veranlassen. Es ist möglich, daß die Emission des kontinuierlichen Spektrums des Wasserstoffs durch langsame Kathodenstrahlen in der vorstehenden Weise zustande kommt. Wie ich nämlich zeigen¹⁾ konnte, setzt diese bei steigender Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen etwas vor der Emission von Eigenfrequenzen des Wasserstoffs ein. Es ist Aufgabe experimenteller Untersuchungen, unter dem hier gegebenen neuen Gesichtspunkt nach einem entsprechenden kontinuierlichen Spektrum bei anderen Elementen zu suchen.

In den bisher betrachteten Fällen treten beim Stoß eines Kathodenstrahles auf ein Atom drei Körper in eine Wechselwirkung: das Kathodenstrahlelektron, ein von ihm in erster Linie getroffenes Atomelektron und das diesem gegenüberstehende Atomion. Es ist weiter der Fall möglich, daß noch während der Wechselwirkung dieser drei Körper ein Lichtwirbel gebildet wird und als vierter Körper in die Wechselwirkung eintritt. Es kann nämlich das stoßende Kathodenstrahlelektron an das gestoßene Atomelektron so viel Energie abgeben, daß ihm dieses seine Gleichgewichtslage räumen muß und von dem Atom mit einer mehr oder minder großen Geschwindigkeit fortfliegen kann, und danach kann das Kathodenstrahlelektron in die geräumte Gleichgewichtslage des fortgestoßenen Atomelektrons eintreten unter Abstoßung seiner für diese überschüssige Energie in der Form eines Lichtwirbels. Der Betrag dieser überschüssigen Energie ist offenbar innerhalb gewisser Grenzen stetig variabel; darum wird in dem betrachteten Falle ein Kathodenstrahlbündel beim Stoß auf die Atome jedes Elements ein kontinuierliches Spektrum zur Emission bringen können. Dieses Spektrum hat eine obere Frequenzgrenze; $n = \frac{1}{h} \frac{m v^2}{2}$, worin m die Masse, v die anfängliche

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 52. S. 255. 1917.

Geschwindigkeit des Kathodenstrahlelektrons bedeutet. So erklärt sich auf Grund unseres neuen Bildes von dem elementaren Vorgang der Lichtemission *der Ursprung des kontinuierlichen Röntgenspektrums*.

Nachdem im vorstehenden mehrere Fälle der Anregung von Lichtemission durch Kathodenstrahlen beleuchtet sind, ist es nicht schwer, in ähnlicher Weise die möglichen Fälle der Anregung von Lichtemission durch Kanalstrahlen sich klar zu machen.

4. Fälle elementarer Absorption

Im nachstehenden werden ausgezeichnete Fälle elementarer Absorption unter der Voraussetzung behandelt, daß an der Wechselwirkung zwischen einem Lichtwirbel, einem Atomelektron und dem diesem gegenüberstehenden Atomion kein weiterer Körper sich beteiligt.

Der elementare Vorgang der Absorption des Lichtes ist die Umkehrung des elementaren Vorganges der Emission. Er setzt also ein mit einer Wechselwirkung („Ablenkung“) zwischen einem Lichtwirbel und einem in einer Gleichgewichtslage sitzenden Atomelektron. Dieser eine gewisse Zeit (Ablenkzeit) dauernde Akt setzt sich, wenn das Lichtwirbelfeld und das Elektronenfeld in entsprechender Weise aufeinander passen, in einer Aufnahme der gesamten Energie des Lichtwirbels in das Elektronfeld („Umformung“) fort; die Zeitdauer dieses zweiten Aktes der Absorption ist wie die entsprechende Zeitdauer in der Emission von der Ordnung der Periode des Lichtwirbels. Schon während der Ablenkung und weiter während des Aktes der Umformung rückt das Atomelektron aus seiner Gleichgewichtslage heraus und wird dann nach vollständiger Übernahme der Energie des Lichtwirbels durch diese weiter von seiner anfänglichen Gleichgewichtslage fortgetragen; es setzt sich der Akt der Umformung fort im dritten Akt der elementaren Absorption, nämlich in einer Schwankung des Atomelektrons nach aufwärts in das Gebiet höherer Gleichgewichtslagen. Entsprechend dem Verlauf dieser Schwankungsbewegung gibt es verschiedene Fälle von elementarer Absorption.

Zunächst sei der am häufigsten vorkommende und der am meisten untersuchte Fall der *selektiven Absorption* betrachtet.

Dieser liegt vor, wenn die Energie des absorbierten Lichtwirbels gerade gleich ist der Differenz zwischen einer höheren Gleichgewichtslage und derjenigen Gleichgewichtslage eines Atomelektrons, in welcher dieses den Lichtwirbel absorbiert. Dann reicht nämlich der absorbierte Energiebetrag aus, um das aus seiner unteren Gleichgewichtslage geschobene Atomelektron in die höhere Gleichgewichtslage zu heben. In dieser angekommen, kann das Elektron kürzer oder länger in ihr stehen bleiben, ohne daß zunächst eine weitere Energieumformung erfolgt. Wird es aber durch eine störende Einwirkung von außen aus ihr geworfen, dann fällt es auf die anfängliche oder auf eine zwischenliegende Gleichgewichtslage zurück und stößt beim Eintritt in sie einen Lichtwirbel ab, dessen Frequenz gleich dem Quotienten aus der durchfallenen Energiedifferenz und der Planckschen Konstante ist. Fällt es auf die anfängliche Lage zurück, so stimmt die Frequenz des emittierten Lichtwirbels überein mit derjenigen des absorbierten Lichtwirbels. Es ist dies der bekannte Fall der selektiven Fluoreszenz infolge von Lichtabsorption, welcher in der Literatur die Bezeichnung Resonanzstrahlung auf Grund einer völlig anderen theoretischen Auffassung führt.

Ein weiterer Fall der elementaren Absorption besteht darin, daß das Atomelektron, welches einen Lichtwirbel absorbiert hat, im Verfolg seiner Schwankungsbewegung auf eine höhere Gleichgewichtslage trifft und beim Übertritt in diese seinen Energieüberschuß in Form eines Lichtwirbels abstößt. Unmittelbar an den Abschluß der Schwankungsbewegung infolge der Absorption ist also in diesem Falle eine Lichtemission geknüpft, während bei der selektiven Fluoreszenz (Resonanzstrahlung) infolge einer selektiven Absorption zwischen dem Abschluß der Schwankungsbewegung in einer Gleichgewichtslage und der Emission am Ende einer Rückfallschwankung in die anfängliche Gleichgewichtslage nicht bloß diese Schwankung, sondern auch die von äußeren Umständen abhängige Zeitdauer eingeschaltet ist, während welcher das gehobene Elektron in der oberen Gleichgewichtslage ruht. Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen der selektiven Absorption und dem vorstehendem Fall von Absorption besteht hinsichtlich der Frequenz. Die selektive Absorption beschränkt sich auf eine Frequenz $\nu_s = \frac{A E_g}{h}$,

worin ΔE_g die Energiedifferenz zwischen zwei Gleichgewichtslagen eines Atomelektrons ist. Die hier betrachtete Absorption dagegen kann für die kontinuierliche Reihe von Frequenzen $n_k > \frac{\Delta E_g}{h}$ stattfinden. Dementsprechend ist auch für die unmittelbar an diese Absorption geknüpfte Lichtemission oder Fluoreszenz die Frequenz $n = n_k - \frac{\Delta E_g}{h}$ kontinuierlich variabel.

Aus diesem Grunde sei diese Absorption und Fluoreszenz „kontinuierlich“ in Übereinstimmung mit einem bereits eingeführten Sprachgebrauch genannt. Nach meinem Dafürhalten liegt ein Fall der im vorherstehenden charakterisierten *kontinuierlichen Absorption und Fluoreszenz* vor in der von Raman¹⁾ entdeckten Erscheinung der Änderung der Wellenlänge in gewissen Fällen von sogenannter molekularer Zerstreuung des Lichtes. Er liegt aber wahrscheinlich auch vor in Fällen von Fluoreszenz, die schon seit längerer Zeit bekannt sind. So hat L. Sohncke²⁾ an einer Reihe von klaren Kristallstücken eine schwache polarisierte Fluoreszenz im sichtbaren Spektrum bei Bestrahlung mit intensivem Sonnenlicht beobachtet. Ferner wurde von Weigert³⁾ an gewissen flüssigen Lösungen festgestellt, daß bei ihnen polarisierte Bestrahlung teilweise polarisierte Fluoreszenz liefert. Das Auftreten von Polarisation ist nämlich insbesondere bei dem oben charakterisierten Fall der kontinuierlichen Fluoreszenz zu erwarten. Denn es ist bei ihr die Lichtemission unmittelbar an den Abschluß der Schwingungsbewegung in die höhere Gleichgewichtslage geknüpft. *Es besteht darum ein bestimmter Zusammenhang zwischen der Achsenlage der absorbierten Lichtwirbel und der Achsenlage der beim Eintritt in die obere Gleichgewichtslage emittierten Lichtwirbel in der Art, daß eine Ordnung in der Achsenlage (Polarisation) der absorbierten Lichtwirbel für ein Atomaggregat ein gewisses Maß von Ordnung der emittierten Lichtwirbel zur Folge hat.* Im Falle der selektiven Absorption und Fluoreszenz wird

1) C. V. Raman u. H. P. Krishnan, Nat. 121. S. 501. 1928; vgl. G. Landsberg u. L. Mandelstam, Naturwiss. 16. S. 557. 1928.

2) L. Sohncke, Wied. Ann. 53. S. 417. 1896.

3) F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. 23. S. 100. 1920; Phys. Ztschr. 23. S. 232. 1922.

das Auftreten von Polarisierung in der Fluoreszenz dann stark zurückgedrängt oder ganz verhindert, wenn die absorbierenden Atome axial ungeordnet sind und zwischen der Absorption und der Emission ein längeres Verweilen des gehobenen Atom-elektrons in der oberen Gleichgewichtslage sich einschaltet und während dieses Verweilens eine ungeordnete Drehung der angeregten Atome erfolgt.

Ein dritter Fall von elementarer Absorption ist derjenige der *lichtelektrischen Absorption*. Es kann nämlich die Energie $h\nu$ eines Lichtwirbels, welchen ein Atomelektron in einer Gleichgewichtslage absorbiert, größer sein als seine Ionenenergie $E_\infty - E_g = V$, so daß es in der an den Akt der Umformung sich anschließenden Schwankung außerhalb der Wirkungsweite seines Atomions zu steigen und sogar mit einem Rest von kinetischer Energie weiter zu fliegen vermag. Es gilt dann die zuerst von Einstein aufgestellte energetische Beziehung $h\nu = V + \frac{1}{2}mv^2$. Über diese energetische Gleichung hinaus läßt das neue Bild von der elementaren Umformung der Lichtenergie noch folgende Aussage über den lichtelektrischen Effekt machen. Die an dem frei gewordenen Elektron auftretende Bewegungsgröße ist nicht ausschließlich durch die Bewegungsgröße des absorbierten Lichtwirbels gegeben. Ihr absoluter Betrag ist im allgemeinen größer als derjenige von dieser. Sie entsteht nämlich aus einer Wechselwirkung, an welcher außer dem Lichtwirbel und dem Elektron auch noch das diesem gegenüberstehende Atomion beteiligt ist; durch diese Wechselwirkung mit dem Atomion wird ein Teil der Bewegungsgröße des frei werdenden Elektrons geliefert. Auch die Achsenlage der Bewegungsgröße des Elektrons wird wesentlich durch seine Wechselwirkung mit seinem Atomion bestimmt; entsprechend der Variation der Achsenlage der absorbierenden Atome in einem Aggregat variiert darum auch die Achsenlage der Geschwindigkeiten der frei gewordenen Elektronen.

An letzter Stelle sei der Fall der „*zerstreuenden*“ Absorption kurz betrachtet. Es kann ein Atomelektron, wenn es einen Lichtwirbel absorbiert hat und in eine Schwankungsbewegung eingetreten ist, im Verlauf derselben keine höhere Gleichgewichtslage erreichen, weil entweder seine Energie nicht aus-

reicht oder weil es auf seiner Schwankungsbewegung zufällig keine Gleichgewichtslage trifft. Das Atomelektron muß dann wieder nach seiner anfänglichen Gleichgewichtslage zurückschwanke und beim Eintritt in sie wieder einen Lichtwirbel abstoßen, dessen Frequenz gleich ist derjenigen des zuvor absorbierten Lichtwirbels. Das Endergebnis dieser Art von Absorption ist also, daß an die Stelle des ursprünglichen Lichtwirbels eine gewisse Zeit nach seiner Absorption ein anderer Lichtwirbel von gleicher Frequenz, aber von geänderter Fortpflanzungsrichtung tritt wie im Falle einer Zerstreuung ohne eingeschaltete Absorption. Demgemäß mag für diesen Fall von elementarer Absorption die Bezeichnung „zerstreuende Absorption“ angemessen sein.

Wenn in dem vorstehenden und in dem vorausgehenden Abschnitt mehrere Fälle elementarer Emission und Absorption als möglich charakterisiert sind, so soll damit noch nicht gesagt sein, daß sie in einem Atomaggregat auch gleich häufig vorkommen, daß also die Intensitäten der ihnen zugeordneten Frequenzen gleich groß sind. Das Verhältnis der Intensitäten der an einem Atomaggregat auftretenden optischen Frequenzen und das es bestimmende Verhältnis der Häufigkeiten der möglichen Schwankungen von Atomelektronen ist vielmehr variabel und hängt sowohl von der Atomstruktur ab wie von den Arten der äußeren Einwirkungen auf die einzelnen Atome, also von dem statistischen Zustand des Aggregates. An anderer Stelle soll das Intensitätsverhältnis der Eigenfrequenzen eines Atoms auf Grund des neuen Bildes von der elementaren Umformung der Lichtenergie behandelt werden, ferner solche Fälle von elementarer Emission und Absorption, in denen in die Wechselwirkung zwischen einem schwankenden Elektron und seinem Atomion ein weiteres Atom desselben Moleküls oder in einem Zusammenstoß mit ihnen ein fremdes Molekül eintritt; es sind dies die Fälle der photochemischen Wirkung und der wechselseitigen Umformung von Lichtenergie und thermisch-molekularer Energie.

Großhesselohe bei München, September 1928.

(Eingegangen am 21. Oktober 1928)

3. *Weiterer optischer Beitrag zur Erforschung der Atomstruktur des Heliums;*

von J. Stark

In meiner Schrift¹⁾ „Die Axialität der Lichtemission und Atomstruktur“ habe ich verschiedene Erscheinungen beschrieben, aus denen sich der Schluß ziehen läßt, daß die Struktur der Atome gewisser Elemente eine ausgezeichnete Achse besitzt. Die wichtigste darunter ist die Übereinstimmung zwischen den Serien des Heliums, der Alkalien und alkalischen Erden einerseits und den Serien der Komponenten der Wasserstofflinien in einem elektrischen Felde andererseits. Diese Übereinstimmung zeigt sich in der Zahl und Anordnung und angenähert auch im Intensitätsverhältnis der Serien. Da das Feld Elektron-Atomion des H-Atoms unter der Wirkung eines übergelagerten äußeren elektrischen Feldes eine axiale Struktur hat, dürfen wir das gleiche für das Emissionsfeld Elektron-Atomion der serienanalogen Elemente folgern.

In der gekennzeichneten Beweisführung nimmt mit Recht das Helium eine hervorragende Stelle ein, da es nach dem Wasserstoff die einfachst gebaute Atomstruktur besitzt. Für dieses Element war die Beweisführung zwar eingehend, aber immerhin erstreckte sie sich nur auf seine Orthoserien. Ihre Ausdehnung auf seine Paraserien behielt ich mir bis zur Beibringung neuen experimentellen Materials über sie vor. Nachdem unterdessen Untersuchungen von J. S. Foster²⁾ und von Y. Ishida und G. Kamijima³⁾ über den Effekt des elektrischen Feldes auf Heliumlinien erschienen sind, kann ich im folgenden unter Heranziehung eigener früherer Untersuchungen⁴⁾

1) Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1927.

2) J. S. Foster, Proc. Roy. Soc. 144. S. 47. 1927.

3) Y. Ishida u. G. Kamijima, Sc. Pap. of the Inst. of Phys. and Chem. Res. 9. S. 117. 1928.

4) J. Stark, Ann. d. Phys. 56. S. 577. 1918.

über den gleichen Gegenstand die Zahl und Anordnung der Paraserien des Heliums unter dem Gesichtspunkt der spektralen und strukturellen Analogie behandeln. Ich tue dies nicht, indem ich die Paraserien unmittelbar mit H-Komponentenserien vergleiche, sondern indem ich den Vergleich mit den Orthoserien durchführe. Da diese bereits in meiner Axialitätsschrift in Analogie zu den H-Komponentenserien gesetzt sind, so kann auf Grund hiervon die Analogie zwischen den He-Paraserien und den H-Komponentenserien leicht gesehen werden.

Im nachstehenden sind diejenigen Serienbezeichnungen gebraucht, welche ich in meiner Axialitätsschrift angewandt habe. In den Figg. 1 und 2 sind in der oberen Hälfte die Linien von Orthoserien nebeneinander gestellt, in der unteren Hälfte die entsprechenden Linien von Paraserien. Innerhalb jeder Figurenhälfte sind übereinander gestellt die parallel schwingende (*pa*) und die senkrecht (*se*) schwingende Komponente, welche die einzelne Linie in einem von oben nach unten gleichmäßig stärker werdenden elektrischen Feld zeigt. Innerhalb jeder Liniengruppe ist durch Strichelung eine „Nullinie“ markiert; von ihr aus ist die Änderung der Wellenlänge auf ihren zwei Seiten mit entgegengesetzten Vorzeichen gezählt¹⁾; für die Paraserien sind in den Figuren die Vorzeichen der zwei Seiten im Vergleich zu den Orthoserien umgekehrt. Die Figuren sind hinsichtlich der Wellenlängenabstände nur angenähert quantitativ; ebenso stellt in ihnen die Breite der Linien nur angenähert die relative Intensität dar. In beiden Figuren sind für den beabsichtigten Vergleich bei den einzelnen Linien Feinstrukturkomponenten als eine Linieneinheit genommen und in deren Bezeichnung zusammengefaßt.

Dem Vergleich der Ortho- und der Paraserien in der Fig. 1 seien folgende Hinweise vorausgeschickt. In meiner Axialitätsschrift habe ich auf Grund der dort aufgedeckten spektralen Analogie vermutet (S. 26), daß in einem starken elektrischen Feld die nahdiffuse Nebenserienlinie $2p^2 - 3f^3$ auf der violetten Seite der diffusen Nebenserienlinie $2p^2 - 3d^3$

1) Das Vorzeichen der Änderung der Wellenlänge einer Linie, z. B. $2p - md$, stimmt mit dem Vorzeichen der Änderung der Laufzahl (md) der Linie überein, wenn $\Delta(2p)$ klein gegen $\Delta(md)$ ist.

sichtbar wird. In Feldern von 300000 bis 550000 Volt cm^{-1} haben Ishida und Kamijima in der Tat eine solche Linie an der Ortholinie $D_3 = 2p^2 - 3d^3$ beobachtet. Die in der Fig. 1 mit F^3 bezeichneten Paralinien sind in der Literatur mit D bezeichnet. Die von mir gewählte Bezeichnung findet ihre Rechtfertigung in der Analogie zwischen den Ortho- und den Paraserien, die nunmehr besprochen werden soll.

Wie die Fig. 1 erkennen läßt, entsprechen die Linien der Paraserie $2P^2 - mP^2$ genau den Linien der Orthoserie $2p^2 - mp^2$.

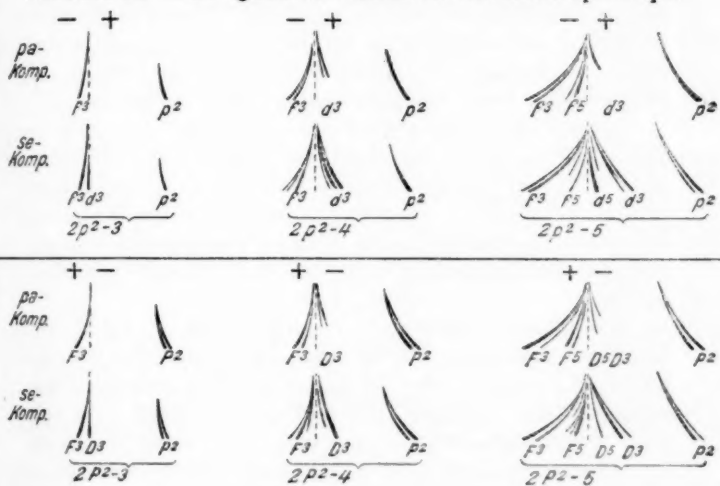


Fig. 1

Beide erscheinen in wahrnehmbarer Intensität erst in einem elektrischen Feld und zwar bei um so kleinerer Feldstärke, je höher die Gliednummer ist. Indes liegen die Ortholinien auf der positiven Seite der Nulllinie, die Paralinien dagegen auf der negativen Seite der Nulllinie; beide werden von einem äußeren elektrischen Feld weiter nach derjenigen Nulllinien-seite, auf der sie liegen, also entgegengesetzt zueinander verschoben.

Wie die Fig. 1 weiter lehrt, entsprechen die Linien der Paraserie $2P^2 - mD^3$ den Linien der Orthoserie $2p^2 - md^3$. Beide Serien beginnen mit der Gliednummer 3; bei beiden

ist für diese Nummer nur die *se*-Komponente wahrnehmbar; bei beiden geht für die höheren Nummern die Intensität der *pa*-Komponente mit wachsender Feldstärke stark zurück, während die *se*-Komponente intensiv bleibt. Indes erscheinen die Paralinien im Vergleich zu den Ortholinien auf entgegengesetzten Seiten der zugehörigen Nulllinien. In dem gleichen Verhältnis zueinander stehen die Paraserie $2P^2 - mD^5$ und die Orthoserie $2p^2 - md^5$; beide erscheinen von der Gliednummer 5 ab; bei beiden ist die *se*-Komponente in starken Feldern intensiver als die *pa*-Komponente; indes liegen ihre Linien im Vergleich zueinander auf entgegengesetzten Seiten der zugehörigen Nulllinien und werden wie die d^3 -Linien von einem äußeren elektrischen Feld nach entgegengesetzten Seiten verschoben.

Gemäß der Fig. 1 sind weiter analog die Paraserie $2P^2 - mF^3$ und die Orthoserie $2p^2 - mf^3$, ferner die Paraserie $2P^2 - mF^5$ und die Orthoserie $2p^2 - mf^5$. Indes liegen sie im Vergleich zueinander wieder auf entgegengesetzten Seiten der zugehörigen Nulllinien und werden auch in entgegengesetzten Richtungen von einem äußeren elektrischen Feld verschoben.

Die gleiche Analogie wie die Fig. 1 zeigt die Fig. 2. Wie sie lehrt, entspricht der Orthoserie $2s - mp^2$ die Paraserie $2S - mP^2$; es sind dies die bekannten Hauptserien. Ferner entspricht die Paraserie $2S - mP^4$ der Orthoserie $2s - mP^4$; beide Serien beginnen von Gliednummer 4 ab zu erscheinen; ihre Intensität nimmt zu mit wachsender Stärke des äußeren Feldes. Ebenso entsprechen sich die Orthoserie $2s - mf^3$ und die Paraserie $2S - mF^3$ sowie die erst von Gliednummer 5 ab erscheinende Orthoserie $2s - mf^5$ und die Paraserie $2S - mF^5$. Die Analogie zwischen den Linien der vier bezeichneten Ortho- und Paraserien ist mit der Eigenschaft behaftet, daß entsprechende Ortho- und Paralinien auf entgegengesetzten Seiten der zugehörigen Nulllinien liegen und von einem äußeren elektrischen Feld entgegengesetzt zueinander verschoben werden. Eine Ausnahme von diesem Vorzeichengesetz scheinen die *se*-Komponenten der Linien $2s - mp^4$ und $2S - mP^4$ zu machen. Die Angabe über die zweite Linie stammt von Ishida und Kamijima, die Angabe über die erste Linie von mir. Da ich mit kleiner Dispersion und viel kleinerer Feldstärke arbeitete, halte ich es für möglich, daß

meine Angabe irrtümlich ist. Es ist aber auch möglich, daß bei kleiner Feldstärke die Verschiebung tatsächlich das von mir angegebene Vorzeichen, bei großer Feldstärke dagegen das entgegengesetzte Vorzeichen hat; wenn der von Ishida und Kamijima in ihrer Fig. 6 mitgeteilte Kurvenverlauf reell ist, dann findet tatsächlich ein solcher Vorzeichenwechsel der Verschiebung bei wachsender Feldstärke statt.

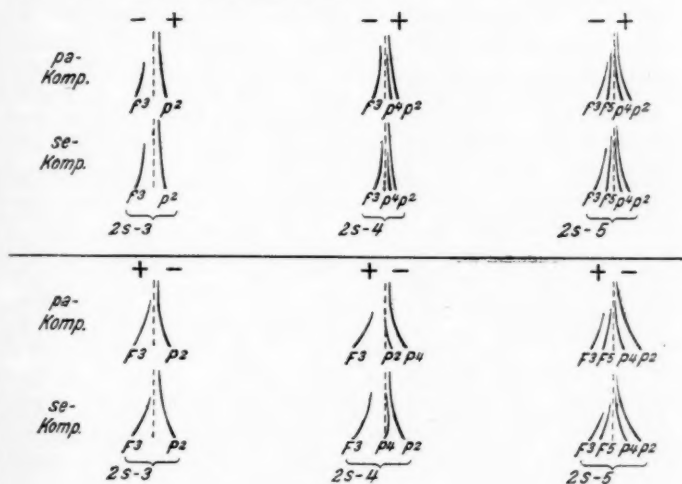


Fig. 2

Die Erscheinung, daß die *se*-Komponente der Linie $2s - mP^4$ nach längeren Wellen durch starke Felder statt wie bei der folgenden Gliednummer 5 nach kürzeren Wellen verschoben wird, hängt vielleicht damit zusammen, daß die Linien $4p^4$ und $5p^4$ der entsprechenden H-Komponentenserie ebenfalls in entgegengesetzten Richtungen von der Nullinie weg durch ein äußeres elektrisches Feld verschoben werden (vgl. Axialitätschrift Tab. 5).

In den zwei nachstehenden Spalten sind diejenigen Ortho- und Paraserien, welche sich in der beschriebenen Weise entsprechen, einander gegenübergestellt.

Die $2p^2$ - und die $2P^2$ -Gruppe sowie die $2s$ - und die $2S$ -Gruppe der nachstehenden Serien sind für die aufeinander folgenden

	Orthoserien		Paraserien
$2p^2$ -Gruppe	$2p^2 - mp^3$	$2P^2$ -Gruppe	$2P^2 - mP^3$
	$2p^2 - md^3$		$2P^2 - mD^3$
	$2p^2 - md^5$		$2P^2 - mD^5$
	$2p^2 - mf^3$		$2P^2 - mF^3$
	$2p^2 - mf^5$		$2P^2 - mF^5$
$2s$ -Gruppe	$2s - mp^2$	$2S$ -Gruppe	$2S - mP^2$
	$2s - mp^4$		$2S - mP^4$
	$2s - mf^3$		$2S - mF^3$
	$2s - mf^5$		$2S - mF^5$

Gliednummern hinsichtlich der Anordnung ihrer Linien um eine Nulllinie und hinsichtlich der Abhängigkeit ihrer Intensität von einem äußeren elektrischen Feld einander analog; indes liegen entsprechende Ortho- und Paralinien auf entgegengesetzten Seiten der zugehörigen Nulllinien und werden von einem äußeren elektrischen Feld in entgegengesetzten Richtungen zueinander verschoben.

Es liegt nahe, die vorstehende Gesetzmäßigkeit in der folgenden Weise zu deuten. Die Verschiebung einer Linie der oben bezeichneten Serien von einer gemeinsamen Nulllinie weg, sei es durch ein dem Atom selbst innewohnendes Feld axialer Struktur, sei es durch ein über das Atom gelagertes äußeres elektrisches Feld, hängt ab von dem Produkt aus der Feldstärke um inneratomischen Ort der höheren Gleichgewichtslage (Laufzahl) des emittierenden Elektrons und aus einem der Atomstruktur eigentümlichen Parameter. Dieser Parameter hat für einen Paragleichgewichtszustand des Systems He-Atomion-Elektron das entgegengesetzte Vorzeichen wie für den entsprechenden Orthozustand. Beschreibt der Parameter z. B. eine Drehbewegung am Elektron, so hat diese für einen jeden Orthozustand und für den entsprechenden Parazustand entgegengesetzte Vorzeichen.

Die vorstehende Deutung ist im Einklang mit dem Bilde, das ich an anderer Stelle¹⁾ von der Struktur des He-Atoms entworfen habe. Nach ihm stehen sich im He-Atom in einer ausgezeichneten Achse durch den Atomkern die zwei Oberflächenelektronen gegenüber; ein jedes von ihnen besitzt infolge einer Drehbewegung ein magnetisches Moment. Im energetisch

1) J. Stark, Atomstruktur und Atombindung, Polytechnische Buchhandlung A. Seydel, Berlin 1928. Vgl. ferner: J. Stark, Ann. d. Phys. 86. S. 530. 1928.

tieftsten Gleichgewichtszustand $1S$ des He-Atoms hat das magnetische Moment des einen Elektrons entgegengesetztes Vorzeichen zu dem Moment des anderen Elektrons. Von diesem tiefsten Zustand weg kann das eine Elektron gegenüber dem Atomrest (Atomion) in zwei Reihen höherer Gleichgewichtszustände durch Energiezufuhr von außen gehoben werden; in der einen Reihe (Paraserien) behält das gehobene Elektron sein magnetisches Moment entgegengesetzt zu dem Moment des zweiten Elektrons gestellt; in der anderen Reihe von Gleichgewichtszuständen (Orthoserien) hat das gehobene Elektron das Vorzeichen seines magnetischen Momentes in bezug auf dasjenige des zweiten, am Atomion sitzenden Elektrons umgekehrt.

Gegen die obige Deutung der in dieser Mitteilung aufgedeckten Beziehung zwischen zwei Gruppen von Orthoserien und zwei Gruppen von Paraserien des Heliums läßt sich nun folgender Einwand erheben.

Außer den oben behandelten Serien besitzt das He-Atom noch die Orthoserie $2p - mS$ und die entsprechende Paraserie $2P - mS$, ferner die Orthoserie $2s - mS$ und die entsprechende Paraserie $2S - mS$, also Serien, welche beim Fallen aus den höheren Gleichgewichtszuständen ms bzw. mS emittiert werden. Die Linien dieser Orthoserien liegen auf der positiven Wellenlängenseite der oben eingeführten Nulllinien und werden durch ein äußeres elektrisches Feld auch nach dieser Seite verschoben. Gemäß der aufgedeckten Beziehung zwischen den oben behandelten Ortho- und Paraserien sollte man erwarten, daß die Linien der Paraserien $2P - mS$ und $2S - mS$ auf der entgegengesetzten (negativen) Seite der zugehörigen Nulllinie erscheinen und durch ein äußeres elektrisches Feld nach dieser entgegengesetzten Seite verschoben werden. Dies ist aber in Wirklichkeit nicht der Fall; vielmehr liegen die Linien dieser mS -Paraserien wie diejenigen der entsprechenden Orthoserien auf der positiven Wellenlängenseite der zugehörigen Nulllinie und werden durch ein elektrisches Feld auch nach dieser Seite verschoben. Es ist möglich, daß sich dieses abweichende Verhalten der mS -Paraserien in folgender Weise erklärt.

Bei der Deutung der aufgedeckten Gesetzmäßigkeit in der Analogie von Ortho- und Paraserien wurde oben angenommen, daß eine lineare Beziehung zwischen der Änderung der Lauf-

zahl einer Linie und dem Produkt aus der sie ändernden Feldstärke und aus einem dem emittierenden Elektron eigentümlichen Parameter besteht. Diese lineare Beziehung ist indes in den meisten Fällen wohl nur in erster Annäherung richtig. In der Tat weichen nach den Angaben von Ishida und Kamijima die Kurven Linienverschiebung-Feldstärke für große Werte der Feldstärke merklich von Geraden ab. Es ist demnach wahrscheinlich, daß die Änderung der Laufzahl einer Linie nicht bloß eine lineare, sondern daneben noch eine quadratische Funktion des Produktes aus Feldstärke und Elektronparameter ist. Das quadratische Glied in dieser Funktion mag positives oder negatives Vorzeichen haben; auf alle Fälle verschwindet aber in dem quadratischen Glied infolge der Quadrierung sowohl das Vorzeichen der Feldstärke wie dasjenige des Atomparameters. Überwiegt das quadratische Glied erheblich das lineare Glied, so wird das Vorzeichen der Änderung der Laufzahl einer Linie nicht mehr durch das Vorzeichen des Elektronparameters bestimmt. Trifft die vorstehende Überlegung für die *ms*- und für die *mS*-Serien zu, so ist zu erwarten, daß für Linien dieser Serien die Beziehung zwischen Verschiebung und elektrischer Feldstärke besonders stark von der Linearität abweicht. Dies ist gemäß den Beobachtungen von Ishida und Kamijima tatsächlich der Fall.

Großhesselohe bei München, Oktober 1928.

(Eingegangen 30. Oktober 1928)

4. Die Diffusion nicht-kugelförmiger Teilchen; von Richard Gans

Es dürfte von Interesse sein, die Diffusion nicht-kugelförmiger Teilchen in einem Lösungsmittel zu studieren, da das quantitative Studium des Vorgangs es gestatten wird, Größe und Gestalt der diffundierenden Partikeln zu bestimmen. Damit bietet sich ein neues Mittel für die Kolloidchemie, sich über die Struktur ultramikroskopisch kleiner Teilchen Kenntnis zu verschaffen. Außerdem kommt auch die Diffusion von Molekeln in Frage.

Denn, wie wir sehen werden, hängt der Diffusionsvorgang wesentlich von der Gestalt der Partikeln ab, und zwar so, daß das Ficksche Gesetz¹⁾, das auf die der Wärmeleitungsgleichung ganz analoge Diffusionsgleichung führt, nur für kugelförmige diffundierende Teilchen Gültigkeit beanspruchen kann.

Zur Behandlung des Problems können wir von dem der Brownschen Bewegung nicht-kugelförmiger Teilchen ausgehen, denn die Diffusion ist ja in Wahrheit eine Folge der Molekularbewegung.

Ich habe aber bereits früher²⁾ diese Aufgabe behandelt. Die auf S. 648 der zitierten Abhandlung angegebene Funktion

$$(1) \quad P = \frac{w_1 \sqrt{w_3}}{(4\pi k T t)^{3/2}} \cdot e^{-\frac{w_1}{4kTt} r^2} \int_0^1 e^{-\frac{w_3 - w_1}{4kTt} r^2 s^2} ds$$

gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß ein Teilchen, welches zur Zeit $t = 0$ an einem bestimmten Punkte lag, zur Zeit t von diesem Punkte den Abstand r hat, und zwar unbekümmert um seine Orientierung. Dabei sind die Teilchen als Rotationskörper angenommen, und w_1 und w_3 sind ihre Widerstandskoeffizienten für Translationen senkrecht bzw. parallel zur Figurenachse.

1) A. Fick, Pogg. Ann. 94. S 59. 1855.

2) R. Gans, Ann. d. Phys. 86. S. 628. 1928.

Für das analoge Diffusionsproblem ist $V = \frac{C}{M}$ zu setzen. C ist die Konzentration, d. h. die Masse der diffundierenden Substanz in der Volumeinheit zur Zeit t an dem durch r gegebenen Orte in einem unendlich ausgedehnten Lösungsmittel, M ihre Gesamtmasse. Die Lösung (1) gilt dann für den Fall, daß zur Zeit $t = 0$ die Gesamtmasse M sich innerhalb einer sehr kleinen Kugelfläche um den Punkt $r = 0$ als Zentrum befunden und allmählich ausgebreitet hat.

Praktisch wichtiger als dieser Fall allseitig gleichmäßiger Diffusion von einem Zentrum aus ist das eindimensionale Problem, welches vorliegt, wenn sich in einem Zylinder die diffundierende Masse anfänglich in einer dünnen Schicht am Boden befindet und allmählich in horizontaler Schichtung nach oben vorrückt.

Zu der Lösung dieses Problems kommen wir, wenn wir in (1)

$$r^2 = (x - \xi)^2 + (y - \eta)^2 + z^2$$

setzen, V mit $d\xi d\eta$ multiplizieren und über die unendliche ξ, η -Ebene integrieren, d. h. physikalisch gesprochen, wenn wir das ebene Diffusionsproblem aus lauter Diffusionen von Quellpunkten zusammengesetzt ansehen, die mit gleicher Intensität gleichmäßig über die Ebene $z = 0$ verteilt sind.

Diese Integration läßt sich ausführen, indem man ebene Polarkoordinaten ρ, φ um den Punkt x, y als Pol einführt, d. h. $(\xi - x)^2 + (\eta - y)^2 = \rho^2$, also $r^2 = \rho^2 + z^2$ setzt und anstatt $d\xi d\eta$ das Flächenelement $\rho \cdot d\rho \cdot d\varphi$ einführt. Dann wird nämlich, wenn wir noch zur Abkürzung

$$(2) \quad \frac{w_1 z^2}{4kTt} = p$$

setzen,

$$V = \frac{\pi}{(4kTt)^{1/2}} \cdot e^{-p} \int_0^1 \frac{e^{-\frac{w_2 - w_1}{w_1} p s^2}}{w_1 + (w_2 - w_1) s^2} ds.$$

Jetzt sind zwei verschiedene Fälle zu unterscheiden, je nachdem $w_2 > w_1$ (abgeplattete Rotationskörper) oder $w_1 > w_2$ (verlängerte Rotationskörper) ist.

Erster Fall: Es sei $w_3 > w_1$. Man setze

$$(3) \quad \gamma = \sqrt{\frac{w_3 - w_1}{w_1}}$$

und führe die Substitution

$$\frac{w_3 - w_1}{w_1} v^2 = v^2$$

ein; dann erhält man, wenn man den von p und t unabhängigen multiplikativen Faktor mit K bezeichnet,

$$(4) \quad V = \frac{K}{\sqrt{t}} \int_0^\gamma \frac{e^{-p(1+v^2)}}{1+v^2} dv.$$

V ist der Konzentration C proportional, so daß wir direkt in (4) V durch C ersetzen können. Die Konstante K bestimmt sich dann dadurch, daß

$$\int_0^\infty C q dz = M$$

(M Gesamtmasse der diffundierenden Substanz, q Querschnitt des Zylinders) sein muß. So erhält man schließlich

$$(5) \quad \begin{cases} C = \frac{M}{q} \sqrt{\frac{w_1}{\pi k T t}} \cdot \frac{\sqrt{1+\gamma^2}}{\gamma} \int_0^\gamma \frac{e^{-p(1+v^2)}}{1+v^2} dv \\ = \frac{M}{q} \sqrt{\frac{w_1}{\pi k T t}} \Phi(p, \gamma), \end{cases}$$

wo

$$(6) \quad \frac{\sqrt{1+\gamma^2}}{\gamma} \int_0^\gamma \frac{e^{-p(1+v^2)}}{1+v^2} dv = \Phi(p, \gamma)$$

gesetzt ist.

Mit Benutzung von (2) kann man in (5) noch $\frac{w_1}{\pi k T t}$ durch $\frac{4p}{\pi \kappa^2}$ ersetzen. Dadurch geht jene Gleichung in

$$(7) \quad \frac{\sqrt{\pi}}{2} z \cdot \frac{C \cdot q}{M} = p \cdot \Phi(p, \gamma)$$

über.

Neben der Gleichung (5) wird die Beziehung (7), in der die linke Seite nur meßbare Größen enthält, für uns von Wichtigkeit sein.

Zweiter Fall: Es sei $w_1 > w_3$. Dann setze man

$$(3') \quad \gamma = \sqrt{\frac{w_1 - w_3}{w_1}}$$

und führe die Substitution ein

$$\frac{w_1 - w_3}{w_1} s^2 = v^2.$$

So erhält man ganz analog wie oben

$$(5') \quad \begin{cases} C = \frac{M}{q} \sqrt{\frac{w_1}{\pi k T t}} \frac{\sqrt{1-\gamma^2}}{\gamma} \int_0^\gamma \frac{e^{-p(1-v^2)}}{1-v^2} dv \\ \quad = \frac{M}{q} \sqrt{\frac{w_1}{\pi k T t}} \Phi(p, \gamma), \end{cases}$$

wo jetzt

$$(6') \quad \frac{\sqrt{1-\gamma^2}}{\gamma} \int_0^\gamma \frac{e^{-p(1-v^2)}}{1-v^2} dv = \Phi(p, \gamma)$$

gesetzt ist.

Die Gleichung (7) bleibt mit dieser neuen Bedeutung von Φ auch in diesem zweiten Falle gültig.

Sind die Teilchen kugelförmig, d. h. ist $w_1 = w_3 = w$ und somit $\gamma = 0$, so gehen die Gleichungen (5) und (5') beide in

$$C = \frac{M}{q} \sqrt{\frac{w}{\pi k T t}} e^{-p} = \frac{M}{q} \sqrt{\frac{w}{\pi k T t}} e^{-\frac{w z^2}{4 k T t}}$$

über. Das ist aber bekanntlich eine Lösung der traditionellen Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2},$$

in der $D = \frac{k T}{w}$ den Diffusionskoeffizienten bedeutet.

Durch die Gleichungen (5) bzw. (5') ist die gestellte Frage im Prinzip bereits beantwortet. Um aber die Formeln praktisch anwendbar zu machen, ist die Funktion $\Phi(p, \gamma)$ numerisch ausgewertet und in Tab. 1 und 2 für abgeplattete bzw. verlängerte Teilchen niedergelegt worden. Daß wir dabei γ

Tabelle 1
Die Funktion Φ für abgeplattete Teilchen

$p/y =$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7071
0,0	1,0000	1,001	1,006	1,014	1,024	1,036	1,050	1,065	1,067
0,2	0,8187	0,8198	0,8218	0,8258	0,8305	0,8358	0,8412	0,8470	0,8478
0,4	0,6703	0,6705	0,6711	0,6720	0,6727	0,6736	0,6740	0,6743	0,6742
0,6	0,5488	0,5487	0,5480	0,5471	0,5455	0,5438	0,5404	0,5373	0,5370
0,8	0,4493	0,4489	0,4476	0,4455	0,4420	0,4382	0,4335	0,4282	0,4281
1,0	0,3679	0,3674	0,3655	0,3625	0,3583	0,3535	0,3478	0,3413	0,3413
1,5	0,2231	0,2224	0,2202	0,2168	0,2122	0,2067	0,2009	0,1948	0,1943
2,0	0,1338	0,1347	0,1327	0,1296	0,1257	0,1212	0,1163	0,1116	0,1113
2,5	0,08208	0,08155	0,07984	0,07754	0,07447	0,07104	0,06751	0,06411	0,06389
3,0	0,04979	0,04940	0,04821	0,04643	0,04418	0,04174	0,03929	0,03698	0,03683
4,0	0,01832	0,01811	0,01751	0,01661	0,01555	0,01443	0,01337	0,01242	0,01235
5,0	0,00674	0,00664	0,00636	0,00595	0,00548	0,00501	0,00458	0,00421	0,00423

Tabelle 2

Die Funktion Φ für verlängerte Teilchen

$p/y =$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7071
0,0	1,0000	0,9988	0,9931	0,9842	0,9701	0,9513	0,9241	0,8847	0,8815
0,2	0,8187	0,8177	0,8149	0,8108	0,8093	0,7929	0,7773	0,7525	0,7509
0,4	0,6703	0,6702	0,6693	0,6680	0,6653	0,6595	0,6543	0,6421	0,6408
0,6	0,5488	0,5487	0,5494	0,5501	0,5514	0,5513	0,5511	0,5474	0,5471
0,8	0,4493	0,4496	0,4510	0,4533	0,4561	0,4607	0,4681	0,4674	0,4676
1,0	0,3679	0,3684	0,3704	0,3737	0,3780	0,3840	0,3916	0,3998	0,3995
1,5	0,2231	0,2240	0,2262	0,2302	0,2361	0,2445	0,2563	0,2712	0,2726
2,0	0,1333	0,1360	0,1381	0,1419	0,1476	0,1559	0,1681	0,1852	0,1866
2,5	0,08208	0,08262	0,08435	0,08744	0,09230	0,09861	0,1108	0,1272	0,1287
3,0	0,04979	0,05021	0,05153	0,05390	0,05776	0,06371	0,07316	0,08790	0,08929
4,0	0,01832	0,01850	0,01921	0,02051	0,02266	0,02619	0,03226	0,04276	0,04379
5,0	0,00674	0,00684	0,00717	0,00781	0,00891	0,01085	0,01468	0,02148	0,02219

Tabelle 3

Die Funktion $e^p \cdot \Phi(p, r)$ für abgeplattete Teilchen

$p \setminus r =$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7071
0,0	1,000	1,001	1,006	1,014	1,024	1,036	1,050	1,065	1,067
0,2	1,000	1,001	1,004	1,009	1,015	1,021	1,028	1,035	1,035
0,4	1,000	1,000	1,001	1,002	1,003	1,005	1,006	1,006	1,006
0,6	1,000	1,000	0,9986	0,9970	0,9940	0,9899	0,9847	0,9790	0,9786
0,8	1,000	0,9991	0,9963	0,9917	0,9838	0,9754	0,9649	0,9530	0,9528
1,0	1,000	0,9988	0,9936	0,9854	0,9741	0,9609	0,9453	0,9290	0,9279
1,5	1,000	0,9970	0,9870	0,9718	0,9510	0,9266	0,9005	0,8732	0,8710
2,0	1,000	0,9954	0,9808	0,9579	0,9292	0,8958	0,8596	0,8249	0,8224
2,5	1,000	0,9935	0,9738	0,9448	0,9074	0,8656	0,8226	0,7812	0,7784
3,0	1,000	0,9922	0,9683	0,9326	0,8874	0,8383	0,7893	0,7428	0,7398
4,0	1,000	0,9884	0,9554	0,9065	0,8486	0,7875	0,7297	0,6778	0,6738
5,0	1,000	0,9854	0,9437	0,8835	0,8130	0,7428	0,6794	0,6246	0,6275

Tabelle 4

Die Funktion $e_p \cdot \Phi(p, r)$ für verlängerte Teilchen

$p \setminus r =$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7071
0,0	1,000	0,9988	0,9931	0,9842	0,9701	0,9513	0,9241	0,8847	0,8815
0,2	1,000	0,9988	0,9954	0,9903	0,9812	0,9685	0,9495	0,9191	0,9170
0,4	1,000	0,9997	0,9984	0,9965	0,9924	0,9838	0,9761	0,9579	0,9561
0,6	1,000	1,000	1,001	1,002	1,005	1,005	1,005	0,9975	0,9970
0,8	1,000	1,001	1,004	1,009	1,015	1,026	1,042	1,040	1,041
1,0	1,000	1,001	1,007	1,016	1,028	1,044	1,064	1,086	1,088
1,5	1,000	1,004	1,014	1,032	1,058	1,095	1,149	1,215	1,222
2,0	1,000	1,005	1,021	1,049	1,091	1,152	1,243	1,369	1,379
2,5	1,000	1,007	1,028	1,065	1,125	1,213	1,350	1,500	1,568
3,0	1,000	1,008	1,035	1,082	1,160	1,279	1,470	1,766	1,794
4,0	1,000	1,008	1,048	1,119	1,237	1,439	1,761	2,383	2,390
5,0	1,000	1,016	1,064	1,169	1,325	1,611	2,178	3,187	3,208

nur zwischen den Werten $\gamma = 0$ und $\gamma = \frac{1}{\sqrt{2}} = 0,7071$ variiert haben, hat folgenden Grund.

In den meisten Fällen wird man praktisch annehmen dürfen, daß die Teilchen die Form von Rotationsellipsoiden haben. Für diese berechnen sich die Widerstandskoeffizienten¹⁾ aus der Länge der Figurenachse $2c$ und der numerischen Exzentrizität ε der Meridianellipse, und die Formeln ergeben, daß γ in der Tat nur von Null (Kugeln) bis $1/\sqrt{2}$ (Scheiben und Stäbchen) variiert.

Die erste, für $\gamma = 0$ gültige Kolonne dieser beiden Tabellen enthält die Funktion e^{-p} , da Φ für $\gamma = 0$ in der Tat in diesen Wert übergeht.

Um durch Interpolation Zwischenwerte von Φ für andere p zu erhalten, sind obige Tabellen nicht sehr geeignet. Deshalb ist in Tab. 3 und 4 die Funktion $e^p \cdot \Phi(p, \gamma)$ berechnet worden. In den so erhaltenen Tabellen nehme man die Interpolation vor und multipliziere, um Φ für den neuen p -Wert zu erhalten, nachträglich mit e^{-p} . Die Werte der Exponentialfunktion findet man etwa bei Gruner.²⁾

Schließlich ist noch zur Benutzung der Gleichung (7) die Funktion $p \cdot \Phi(p, \gamma)$ in ihrer Abhängigkeit von $\log^{10} p$ berechnet worden (vgl. Tab. 5 und 6).

Diese Funktion ist für Kugeln, Kreisscheiben und Stäbchen in der Fig. 1 graphisch dargestellt worden.

Zur Ermittlung von Größe und Gestalt der Teilchen verfähre man auf Grund der Beziehung (7) folgendermaßen. Man trage auf Millimeterpapier $\log^{10} p$ als Abszisse, $p \cdot \Phi$ für alle möglichen γ als Ordinate auf. So erhält man eine Kurvenschar, deren einzelne Kurven durch den Parameter γ charakterisiert sind. Ferner zeichne man auf durchsichtiges Papier die experimentell bestimmte Kurve, die $\log^{10} \frac{z^2}{4kTt}$ zur Abszisse, $\frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{z \cdot C \cdot q}{M}$ zur Ordinate hat. Diese Kurve lege man anfangs so auf die Kurvenschar, daß die entsprechenden Koordinaten-

1) Vgl. R. Gans, a. a. O. S. 652, Formeln (72) bis (75').

2) P. Gruner, Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik 3. 1906; auch als Sonderdruck bei S. Hirzel, Leipzig 1906.

Tabelle 5
Die Funktion $p \cdot \Phi(p, \gamma)$ für abgeplattete Teilchen

p	$\log^{10} p \backslash \gamma =$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7071
0,0	$-\infty$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2	-0,6990	0,1637	0,1640	0,1644	0,1652	0,1661	0,1672	0,1682	0,1694	0,1696
0,4	-0,3979	0,2681	0,2682	0,2684	0,2688	0,2691	0,2694	0,2696	0,2697	0,2697
0,6	-0,2218	0,3293	0,3292	0,3288	0,3283	0,3273	0,3260	0,3242	0,3224	0,3222
0,8	-0,0969	0,3594	0,3591	0,3581	0,3564	0,3536	0,3506	0,3468	0,3426	0,3425
1,0	0,0000	0,3679	0,3674	0,3655	0,3625	0,3583	0,3535	0,3478	0,3418	0,3413
1,5	0,1761	0,3346	0,3336	0,3303	0,3252	0,3183	0,3100	0,3013	0,2922	0,2914
2,0	0,3010	0,2706	0,2694	0,2654	0,2592	0,2514	0,2424	0,2326	0,2232	0,2226
2,5	0,3979	0,2052	0,2039	0,1998	0,1938	0,1862	0,1776	0,1688	0,1603	0,1597
3,0	0,4771	0,1494	0,1482	0,1446	0,1393	0,1325	0,1252	0,1179	0,1109	0,1105
4,0	0,6021	0,0733	0,0724	0,0700	0,0664	0,0622	0,0577	0,0535	0,0497	0,0494
5,0	0,6990	0,0337	0,0332	0,0318	0,0298	0,0274	0,0250	0,0229	0,0210	0,0211

Tabelle 6
Die Funktion $p \cdot \Phi(p, \gamma)$ für verlängerte Teilchen

p	$\log^{10} p \backslash \gamma =$	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,7071
0,0	$-\infty$	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,2	-0,6990	0,1637	0,1635	0,1630	0,1622	0,1607	0,1586	0,1555	0,1505	0,1502
0,4	-0,3979	0,2681	0,2681	0,2677	0,2672	0,2661	0,2638	0,2617	0,2568	0,2563
0,6	-0,2218	0,3293	0,3292	0,3296	0,3301	0,3308	0,3308	0,3307	0,3284	0,3283
0,8	-0,0969	0,3594	0,3597	0,3608	0,3626	0,3649	0,3686	0,3745	0,3711	0,3741
1,0	0,0000	0,3679	0,3684	0,3704	0,3737	0,3780	0,3840	0,3916	0,3998	0,4005
1,5	0,1761	0,3346	0,3360	0,3393	0,3453	0,3541	0,3668	0,3844	0,4068	0,4089
2,0	0,3010	0,2706	0,2720	0,2762	0,2838	0,2952	0,3118	0,3362	0,3704	0,3732
2,5	0,3979	0,2052	0,2065	0,2109	0,2186	0,2307	0,2490	0,2770	0,3180	0,3220
3,0	0,4771	0,1494	0,1493	0,1509	0,1553	0,1650	0,1872	0,2164	0,2614	0,2655
4,0	0,6021	0,0733	0,0740	0,0768	0,0820	0,0906	0,1048	0,1290	0,1710	0,1752
5,0	0,6990	0,0337	0,0342	0,0359	0,0386	0,0446	0,0542	0,0734	0,1074	0,1110

achsen zur Deckung kommen. Dann verschiebe man das durchsichtige Papier parallel der Abszissenachse, bis die experimentelle Kurve sich mit einer Kurve der Schar deckt. Der Parameter dieser Kurve der Schar gibt den Wert γ an, und da nach (2) $\log \frac{x^2}{4kTt} + \log w_1 = \log p$ ist, so gibt die Verschiebung den Wert w_1 . Da γ nach (3) bzw. (3') von dem Verhältnis w_1/w_3 abhängt, so hat man somit w_1 und w_3 be-

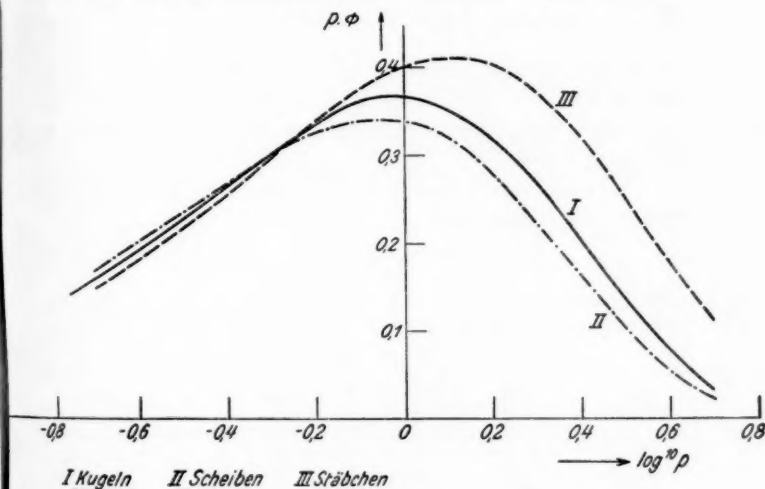


Fig. 1

stimmt. Bedingung für die Möglichkeit dieses Verfahrens ist allerdings, daß die Kurven der Schar sich nicht durch Parallelverschiebung zur Deckung bringen lassen, doch zeigt ein Blick auf die Figur, daß das nicht der Fall ist.

Begnügt man sich mit der Ermittlung von w_1 und w_3 , so ist die Aufgabe hiermit gelöst. Will man aber darüber hinaus noch Größe und Gestalt der Teilchen bestimmen, so muß man jetzt die Annahme machen, daß die Partikeln Rotationsellipsoide sind, während sie bisher nur die Symmetrieverhältnisse eines Rotationsellipsoids zu haben brauchten.

Da γ , wie gesagt, nur von w_1/w_3 , dieser Quotient aber nach meiner früheren Arbeit nur von der Exzentrizität und damit von dem Verhältnis c/a der Halbachsen der Meridianellipse des Teilchens abhängt, so ergibt sich c/a als Funktion von γ .

Ferner ist nach Formel (72) bzw. (74) meiner zitierten Abhandlung die halbe Länge der Figurenachse

$$(8) \quad c = \frac{w_1}{\mu} \cdot g(\epsilon),$$

wo μ der Reibungskoeffizient des Lösungsmittels, $g(\epsilon)$ eine bekannte Funktion der Exzentrizität und damit von γ ist. Hat man also nach obigem Verfahren w_1 und γ bestimmt, so ergibt sich c aus (8).

In den Tab. 7 und 8 sind c/a bzw. a/c und g als Funktionen von γ dargestellt.

Tabelle 7

Das Achsenverhältnis c/a und die Größe g für abgeplattete Teilchen

γ	c/a	g	γ	c/a	g
0,000	1,0000	0,05307	0,5538	0,1990	0,01602
0,104	0,9487	0,05147	0,5943	0,1410	0,01182
0,1502	0,8944	0,04957	0,6244	0,1000	0,008648
0,2122	0,8000	0,04616	0,6534	0,06325	0,005624
0,2625	0,7141	0,04290	0,6716	0,0400	0,003629
0,3241	0,6000	0,03810	0,6897	0,0200	0,001843
0,4113	0,4359	0,03022	0,6980	0,0100	0,000930
0,4820	0,3123	0,02332	0,7071	0,0000	0,000000

Tabelle 8

Das Achsenverhältnis a/c und die Größe g für verlängerte Teilchen

γ	a/c	g	γ	a/c	g
0,0000	1,0000	0,05307	0,4975	0,1990	0,1121
0,1024	0,9487	0,05474	0,5288	0,1410	0,1256
0,1486	0,8944	0,05666	0,5527	0,1000	0,1392
0,2048	0,8000	0,06038	0,5772	0,0632	0,1574
0,2547	0,7141	0,06427	0,5946	0,0400	0,1756
0,3092	0,6000	0,07036	0,6151	0,0200	0,2091
0,3850	0,4359	0,08202	0,6291	0,0100	0,2309
0,4422	0,3123	0,09464	0,7071	0,0000	∞

Man beachte übrigens, daß man zur Gestaltsbestimmung (c/a) den Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit nicht zu kennen braucht, während er nach (8) in die Größenbestimmung (c) eingeht.

Bezüglich der Genauigkeit des Verfahrens sei bemerkt, daß es besonders darauf ankommen wird, die kleinen Konzentrationen, d. h. die Vorläufer des Diffusionsvorgangs, möglichst genau zu bestimmen, da nach Tab. 1 und 2 die Konzentrationen besonders für große p stark von der Gestalt der Teilchen abhängen.

Anhang

In meiner früheren Abhandlung¹⁾ hatte ich als Funktion, welche die molekularen Rotationsbewegungen einer Kugel bestimmt,

$$(56) \quad V(x, t) = \frac{2}{\pi} \sqrt{\frac{1-x}{x}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (2n+1) e^{-\frac{kT}{w} n(n+1)t} y_n(x)$$

angegeben, wo die

$$y_n = G_n \left(1, \frac{1}{2}, x \right)$$

die Jacobischen Polynome sind.

Daß diese Funktion V der Bedingung

$$(58) \quad \int_0^1 V(x, t) dx = 1$$

für jeden Wert von t genügt, folgt ohne weiteres aus den Orthogonalitätsrelationen jener Polynome. Nicht aber sieht man ihr direkt an, daß sie auch die Bedingung

$$(52) \quad \text{für } t = 0 \quad \text{und} \quad x \neq 1: V = 0$$

erfüllt, wenn das auch auf Grund der Ableitung, durch die ich V gefunden habe, zu erwarten ist, noch ist die Konvergenz von (56) sichergestellt.

Diese beiden Mängel lassen sich nach einer freundlichen Mitteilung des Hrn. G. Szegö folgendermaßen beheben.

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 86. S. 628. 1928. Ich benutze in diesem Anhang die Numerierung der Gleichungen meiner früheren Arbeit.

Wir behaupten zunächst, daß

$$y_n(x) = (-1)^n \frac{\sin(2n+1)\frac{\Phi}{2}}{\sin\frac{\Phi}{2}} = (-1)^n (1 + 2 \cos \Phi + 2 \cos 2 \Phi + \dots + 2 \cos n \Phi)$$

ist, wo

$$x = \cos^2 \frac{\Phi}{2}$$

ist. In der Tat steht hier rechts ein Polynom n^{ten} Grades von $\cos \Phi$, also auch von $\frac{1 + \cos \Phi}{2} = \cos^2 \frac{\Phi}{2} = x$. Man kann ferner leicht zeigen, daß dieser trigonometrische Ausdruck die Orthogonalitätsbedingungen (43) und (44) erfüllt. Die Gleichung (45) zeigt schließlich, daß die Vorzeichen richtig gewählt worden sind.

Danach erhält (56) für $t > 0$ die Form

$$\begin{aligned} V(x, t) &= \frac{2}{\pi \cos \frac{\Phi}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) q^{n(n+1)} \sin(2n+1) \frac{\Phi}{2} \\ &= \frac{1}{\pi \cos \frac{\Phi}{2}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (2n+1) q^{n(n+1)} \sin(2n+1) \frac{\Phi}{2}, \end{aligned}$$

wenn man sich der Abkürzung

$$e^{-\frac{kT}{w}t} = q$$

bedient.

Da diese unendliche Reihe die Ableitung nach Φ einer ϑ -Funktion ist, ist die Konvergenz des für V gefundenen Ausdrucks sichergestellt.

Um (52) zu beweisen, wende man die Transformationsformel der ϑ -Funktionen an; dann erhält man für $t > 0$

$$V(x, t) = \frac{2\sqrt{\pi}}{q^{1/4} \left(\log \frac{1}{q}\right)^{3/2} \cos \frac{\Phi}{2}} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} (-1)^n \left(n + \frac{\Phi}{2\pi}\right) e^{-\frac{\pi^2}{\log \frac{1}{q}} \left(n + \frac{\Phi}{2\pi}\right)^2}.$$

Ist nun $0 \leq x < 1$, d. h. $0 < \Phi \leq \pi$, so wird für $t \rightarrow 0$

$$V(x, t) = \frac{2\sqrt{\pi}}{\left(\log \frac{1}{q}\right)^{3/2} \cos \frac{\Phi}{2}} \frac{\Phi}{2\pi} e^{-\frac{\Phi^2}{4 \log \frac{1}{q}}} \sim \frac{\alpha^{1/2}}{\sqrt{\pi}} \frac{\Phi}{\cos \frac{\Phi}{2}} e^{-\frac{\alpha \Phi^2}{4t}},$$

wenn man zur Abkürzung $\alpha = \frac{v}{kT}$ setzt. Hieraus geht hervor, daß die Bedingung (52) in der Tat erfüllt ist.

Königsberg, II. Physikal. Institut, 16. Oktober 1928.

(Eingegangen 23. Oktober 1928)

**5. Die Darstellung thermoelektrischer Vorgänge
im Temperatur-Entropie-Diagramm;
von Kamillo Kämmerer**

Bezeichnet mit Bezug auf Fig. 1:

Q_1 die von der heißen Lötstelle stündlich verbrauchte Wärmemenge in WE;

Q_2 die von der kalten Lötstelle stündlich ausgeworfene Wärmemenge in WE;

ΔE_1 und ΔE_2 die an der heißen bzw. kalten Lötperle auftretende (nicht meßbare) sog. absolute Spannungsdifferenz in Volt;

ΔE die am Galvanometer abgelesene Spannungsdifferenz in Volt, und

i die Stromstärke in Ampere,

so ist nach dem I. Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie:

$$Q_1 = 1,163 \Delta E_1 i,$$

$$Q_2 = 1,163 \Delta E_2 i,$$

und $Q_1 - Q_2 = 1,163 (\Delta E_1 - \Delta E_2) \cdot i.$

Da $\Delta E_1 - \Delta E_2 = \Delta E$ ist, so wird

$$Q_1 - Q_2 = 1,163 \Delta E \cdot i$$

und

$$(1) \quad \frac{i}{0,86} = \frac{Q_1}{\Delta E_1} = \frac{Q_2}{\Delta E_2} = \frac{Q_1 - Q_2}{\Delta E}.$$

Nach dem II. Hauptsatz (Entropiesatz) muß sein:

$$(2) \quad \Delta S \cdot \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_1 - Q_2}{T_1 - T_2}.$$

Nach Division von (2) durch (1) folgt:

$$(3) \quad \frac{\Delta S}{i} = 0,86 = \frac{\Delta E_1}{T_1} = \frac{\Delta E_2}{T_2} = \frac{\Delta E}{T_1 - T_2} = a.$$

Für den Fall, daß die kalte Lötstelle II ständig auf derselben Temperatur T_2 (z. B. 0°C) gehalten wird, muß, da die

Thermokraft von der Stromstärke unabhängig ist, der Quotient $\frac{\Delta E_2}{T_2}$ einen konstanten mit (a) bezeichneten Wert besitzen.

Durchfährt man gleichzeitig mit der heißen Lötperle (I) ein größeres Temperaturgebiet, so müßten die Galvanometerausschläge ΔE proportional der jeweils vorhandenen Temperaturdifferenz ($T_1 - T_2$) sein, d. h. die Thermokraftkurve $\Delta E = f(T)$ müßte geradlinig über der Temperaturachse verlaufen.

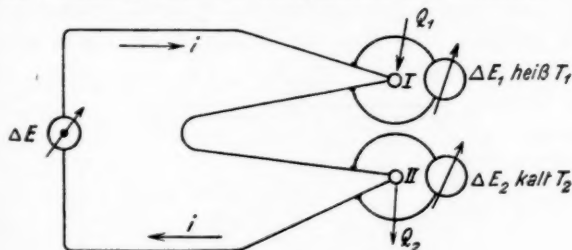


Fig. 1

Die Bedingung für die strenge Gültigkeit der Gleichung (3) besteht indessen darin, daß Q_1 ausschließlich bei der Temperatur T_1 und Q_2 ausschließlich bei der Temperatur T_2 zu bzw. abgeführt wird, daß also bei irgendwelchen, zwischen T_1 und T_2 gelegenen Temperaturen keinerlei Umsetzung von Wärme in elektrische Energie stattfindet. Die Wirkungsweise eines Thermoelementes läßt sich unter dieser Voraussetzung im Temperatur-Entropiediagramm (TS -Diagramm) als Carnotscher Kreisprozeß darstellen. Trägt man auf der Ordinatenachse die absoluten Temperaturen und auf der Abszissenachse die sog. absoluten Spannungen (ΔE_1 bzw. ΔE_2) in Volt auf, so gilt für ein bestimmtes Metallpaar eine durch den Ursprung (0) gehende Gerade mit der Neigung gegen die Ordinatenachse

$$(4) \quad \operatorname{tg} \alpha = a = 0,86 \frac{\Delta S}{i},$$

wobei ΔS in Entropieeinheiten und i in Ampere zu nehmen ist.

Macht man weiter die Voraussetzung, daß die Stromstärke (i) z. B. durch entsprechende Wahl des Vorschaltwiderstandes, konstant und beispielsweise = 0,86 Amp. sei, so wird

$$(5) \quad \Delta S = \operatorname{tg} \alpha.$$

Wählt man eine Bezugstemperatur (z. B. $T_0 = 100^\circ$ abs.), so wird:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\Delta E_0}{T_0}$$

und

$$\Delta S = \frac{\Delta E_0}{T_0},$$

d. h. ΔS wird proportional ΔE_0 . Die Entropiedifferenz ΔS erhält man also bei entsprechender Wahl des Entropiemaßstabes dadurch, daß man die Gerade $O-Y$ (Fig. 2) mit der

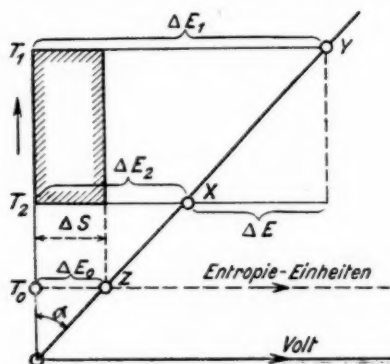


Fig. 2

Geraden $T = T_0 = \text{konstant}$ zum Schnitt bringt. Errichtet man im Schnittpunkt (z) eine Ordinate, so bildet diese die rechte Begrenzungslinie des Carnotschen Rechtecks.

Die Leistung zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 ist demnach in Fig. 2 durch die schraffierte Fläche dargestellt. Die am Galvanometer abgelesene bzw. errechnete Spannungsdifferenz $\Delta E = \Delta E_1 - \Delta E_2$ erscheint im Diagramm als Horizontalabstand der Punkte Y und X. Die Linie $O-Z-X-Y$ stellt die Thermokraftkurve eines Elementes dar, dessen kalte Lötstelle (II) ständig auf der Temperatur des absoluten Nullpunktes gehalten wird.

Wesentlich anders stellt sich die Rechnung, wenn die heiße Lötperle auf ihrem Weg durch das Temperaturgebiet solche Veränderungen erleidet, daß Q_1 nicht zur Gänze auf

dem Temperaturniveau T_1 zugeführt, oder Q_2 nicht zur Gänze auf dem Temperaturniveau T_2 abgeführt wird.

Verändert sich beispielsweise bei einer bestimmten Temperatur das eine Schenkelmateriale, so entstehen statt einer heißen Lötstelle I deren zwei I' und I'' (Fig. 3).

Haben I' und I'' dieselbe Temperatur ($T_1' = T_1''$), so kann nach den Gesetzen der Spannungsreihe eine Änderung der

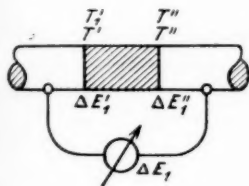


Fig. 3

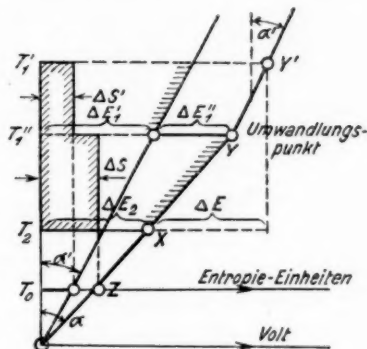


Fig. 3a

Thermokraft ΔE_1 nicht eintreten. Dies ist aber dann der Fall, wenn die Temperatur T_1'' z. B. niedriger ist als T_1' . Da die Veränderung bei einer bestimmten Temperatur (der sogenannten Umwandlungstemperatur T_1'') einsetzt, so befindet sich die Lötstelle I'', stets auf dieser Temperatur, wenn auch T_1' nach oben fortschreitet. Es muß demnach $\Delta E_1''$ konstant bleiben, während $\Delta E_1'$ proportional mit der absoluten Temperatur zunimmt. Von der Umwandlungstemperatur T_1'' ab wird $\text{tg } \alpha' = \frac{\Delta E_1'}{T_1''}$ also beispielsweise kleiner als $\text{tg } \alpha$ (vgl. Fig. 3a). Die Thermokraftlinie verläuft vom Punkte T_1'' bzw. Y ab nach Y' mit der Neigung α' zur Temperaturachse.

Durch das Hinzutreten einer dritten Lötstelle ist eine neue Spannungslinie mit der Neigung α' gegen die Temperaturachse entstanden. Wie aus dem ($T\Delta S$ -)Diagramm hervorgeht, wird die Wärme Q_1 nunmehr zum Teil bei T_1' und zum

anderen Teil bei T_1'' zugeführt. Der umgekehrte Fall, nämlich $\alpha' > \alpha$ ist in Fig. 4 dargestellt.

Die absolute Spannung der auf höchster Temperatur befindlichen Lötstelle (in den Figg. 3 und 4 horizontal schraffiert) erleidet bei der Umwandlungstemperatur T_1'' eine plötzliche Verkleinerung oder Vergrößerung.

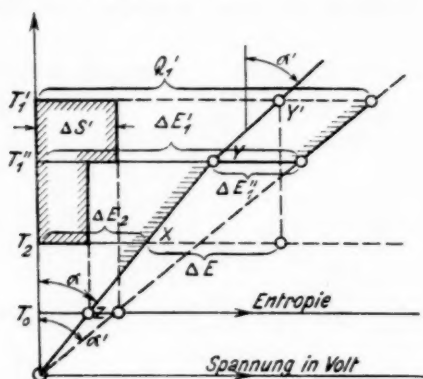


Fig. 4

In den Diagrammen lassen sich 3 Linien unterscheiden:

1. die Thermokraftkurve . $\Delta E = f(T)$,
2. die Spannungslinie . . $\Delta E_1 = \varphi(T)$,
3. die Entropiedifferenzlinie $\Delta S = \psi(T)$.

Die Spannungslinie $\Delta E_1 = \varphi(T)$ gibt für $i = 0,86$ Amp. gleichzeitig die von der auf höchster Temperatur befindlichen Lötstelle pro Stunde verbrauchte Wärmemenge, d. i. die sogenannte „Peltierwärme“ an.

Es ist nämlich nach früherem

$$Q_1 = 1,163 \Delta E_1 \cdot i, = 1,163 \Delta E_1 \cdot 0,86 = \Delta E_1.$$

Nach Gleichung (1) ist $1 = \frac{Q_1 - Q_2}{\Delta E}$ oder $\Delta E = Q_1 - Q_2$.

Für den Carnotschen Kreisprozeß muß demnach die Spannungslinie mit der Thermokraftkurve zusammenfallen, d. h. $f(T)$ muß gleich sein $\varphi(T)$, was auch aus Fig. 2 hervorgeht.

Oberhalb einer Umwandlungstemperatur muß hingegen die Spannungslinie getrennt von der Thermokraftkurve verlaufen (Fig. 3a und Fig. 4). Es ist nämlich in diesem Falle

$$Q_1' - Q_2 \geq \Delta E,$$

da ja bei der Umwandlungstemperatur T_1'' ebenfalls Wärme zu- oder abgeführt wird.

Für alle möglichen Kreisprozesse ist:

$$(6) \quad \frac{d \Delta E}{dT} = \frac{Q_1'}{T_1'} = \operatorname{tg} \alpha = \Delta S$$

oder da $Q_1' = n$ (Peltierwärme) ist

$$(7) \quad \frac{d \Delta E}{dT} = \frac{n}{T}$$

eine Gleichung, welche als Ausdruck des I. und II. Hauptsatzes in Anwendung auf thermoelektrische Vorgänge bekannt ist.

Aus (7) ergibt sich:

$$\int_{T_1}^{T_2} T d \Delta E = \int_{T_1}^{T_2} n d T,$$

das heißt, daß die Fläche unter der Thermokraftkurve $f(T)$ für jede Temperaturdifferenz gleich sein muß der Fläche zwischen der Spannungskurve $(\varphi)T$ und der Ordinatenachse.

Aus Gleichung (6) geht hervor:

$$d \Delta E = \Delta S d T$$

oder

$$(8) \quad \int_{T_1}^{T_2} d \Delta E = \int_{T_1}^{T_2} \Delta S d T = \Delta E \Big|_{T_1}^{T_2},$$

d. h. die Thermokraftkurve bildet die Integrallinie für die zwischen der Entropiedifferenzlinie und der Ordinatenachse gelegene Leistungsfläche.

Treten bei einer bestimmten Kombination zweier Metalle oder zweier Metallegierungen Umwandlungstemperaturen in geringen Abständen hintereinander auf, so ist für jede Umwandlungstemperatur gedanklich eine neue Lötstelle mit geändertem $\operatorname{tg} \alpha'$ anzunehmen. Bei kontinuierlicher Aufeinanderfolge ändert sich demnach auch α' kontinuierlich und die Zahl

der Umwandlungstemperaturen bzw. Lötstellen wird unendlich groß. Bezeichnet man dasjenige Temperaturintervall, auf welches sich die Umwandlungstemperaturen verteilen, als „Umwandlungsstrecke“, so müssen innerhalb einer solchen Umwandlungsstrecke alle 3 Temperaturfunktionen einen gekrümmten Verlauf zeigen. Ein solcher Fall ist in Fig. 5 dargestellt. Die Umwandlungsstrecke beginnt bei T_2 und endet bei T_4 . Bei T_3 zeigt die Thermokraftlinie $f(T)$ eine vertikale Wendetangente, d. h. die Thermokraft bleibt für

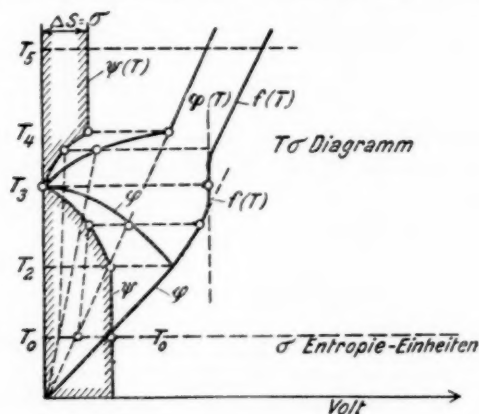


Fig. 5

einen Moment gleich, obwohl die Temperatur der heißesten Lötstelle ansteigt. Wenn die Thermokraftlinie für ein bestimmtes Metallpaar durch den Versuch bestimmt ist, so lassen sich auf Grund der gegebenen Theorie sowohl die Spannungslinie (Linie der Peltierwärmen) als auch die Entropiedifferenzlinie konstruieren. ΔS hat die Bedeutung einer Wärmemenge, dividiert durch eine Temperatur, kann also (nach Zeuner) als „Wärmegewicht“ bezeichnet werden. Die Größe ΔS soll im folgenden mit „ σ “ bezeichnet werden, um anzudeuten, daß sie mit der Entropie (S) nicht identisch ist. Dementsprechend ist auch die Linie $\Delta S = \psi(T)$ als σ -Linie zu benennen.

Der Zusammenhang des $T\sigma$ - mit dem TS -Diagramm geht aus Fig. 6 hervor.

Es ist

$$(9) \quad Q = T \cdot \sigma \quad \text{und} \quad dQ = T d\sigma + \sigma dT.$$

Setzt man

$$(10) \quad T d\sigma = \xi dT,$$

so wird

$$(11) \quad dQ = \xi dT + \sigma dT = (\xi + \sigma) dT$$

oder

$$(12) \quad \frac{dQ}{dT} = \xi + \sigma.$$

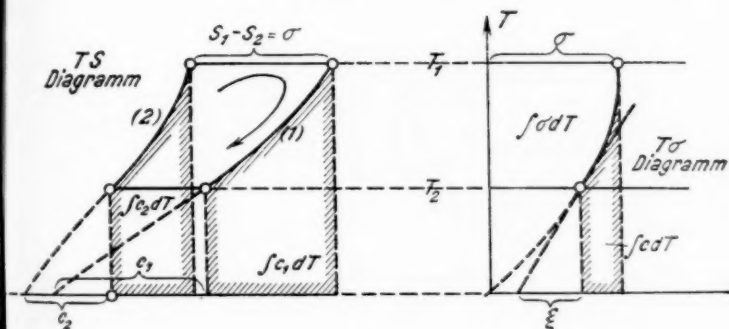


Fig. 6

Zu jedem Thermoelement gehören zwei Drahtverbindungen, welche im Temperaturgefälle liegen und es gehört offenbar im Entropiediagramm des thermoelektrischen Kreisprozesses die Linie (1) dem einen Drahtmaterial (z. B. Platin) und die Linie (2) dem anderen Drahtmaterial (z. B. Platin-Rhodium) an. Jedes Drahtmaterial besitzt also eine charakteristische Entropiekurve (nicht σ -Linie), welche immer dieselbe bleiben muß, gleichgültig in welcher Kombination das betreffende Metall verwendet wird. Setzt man:

$$(13) \quad T dS_1 = c_1 dT,$$

und analog

$$T dS_2 = c_2 dT,$$

so wird

$$T(ds_1 - ds_2) = (c_1 - c_2) dT$$

und

$$(14) \quad T d\sigma = (c_1 - c_2) dT;$$

mit Gleichung (10) wird

$$(15) \quad \xi = c_1 - c_2.$$

Für eine bestimmte Temperatur T und ein bestimmtes Metallpaar ist ξ und σ bekannt, somit auch

$$c_1 - c_2 \quad \text{und} \quad s_1 - s_2.$$

Dies genügt aber noch nicht zur Konstruktion des TS -Diagramms, so daß also aus dem $T\sigma$ -Diagramm der Verlauf der beiden Entropielinien nicht bestimmt werden kann.

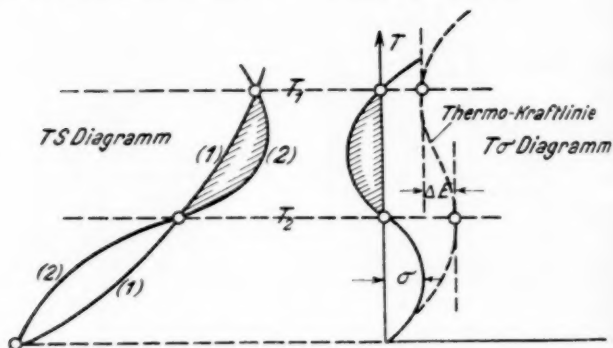


Fig. 7

Es ist der Fall denkbar, daß die beiden Peltierwärmen $Q_1 = Q_2 = 0$ werden und das Element trotzdem eine Spannungsdifferenz (Thermokraft) anzeigt.

Dies ist dann der Fall, wenn T_1 und T_2 neutralen Punkten des betreffenden Paares entsprechen, das sind solche Punkte, bei denen die Thermokraft für einen Moment konstant bleibt, trotzdem die Temperatur steigt (z. B. Punkt T_3 in Fig. 5). Für ein solches Element entsteht an den beiden Lötstellen überhaupt keine Spannungsdifferenz und die vorhandene Thermokraft wird nur in dem im Temperaturgefälle liegenden Teil der beiden Drähte (1) und (2) erzeugt. Maßgeblich für alle thermoelektrischen Erscheinungen ist demnach nicht die Peltierwärme (oder die Spannungsdifferenz der Lötstelle), sondern

der Verl auf der Entropielinie für eine bestimmte Drahtgattung bzw. der Verlauf von $c = f(T)$ (Fig. 7).

Dem $c = f(T)$ kommt in thermoelektrischer Hinsicht eine ähnliche Bedeutung zu, wie etwa der spezifischen Wärme fester Körper oder dem elektrischen Leitungsvermögen, oder dem Wärmeleitungsvermögen, welche Funktionen der absoluten Temperatur sind und das betreffende Metall (Material) in einer bestimmten Hinsicht charakterisieren.

Nimmt man an, daß Thermokräfte nur bei chemischer Verschiedenheit zweier sich berührender oder zusammengefügter Drähte entstehen können, so geht aus der gebrachten

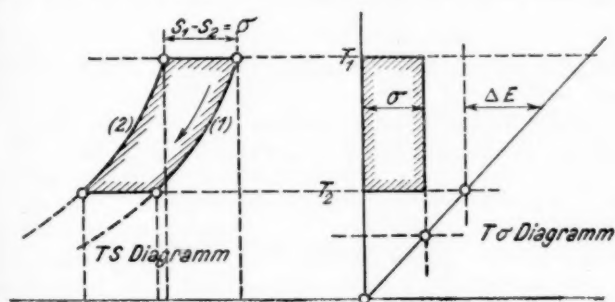


Fig. 8

thermodynamischen Betrachtung hervor, daß mit der Temperatur eine stetige chemische Veränderung mit jedem Metall (Material) vor sich gehen muß, da ja alle Temperaturen Umwandlungstemperaturen sind. In dieser Beziehung ist der Verlauf von $c = f(T)$ für die physikalische Chemie von Bedeutung.

Wäre $c = f(T)$ für ein einziges Metall bekannt oder durch das Experiment bestimmbar, so ließen sich auf Grund der Thermokraftlinien alle andern Entropielinien konstruieren.

Dies ist indessen nicht der Fall, und es läßt sich auf Grund des $T\sigma$ -Diagramms nur feststellen, daß die Entropielinien gewisser Metalle (z. B. Eisen, Nickel) einen den Entropielinien vieler anderer Metalle unähnlichen, d. h. unregelmäßigen Verlauf haben.

Als Resultat der Betrachtung ergibt sich, daß chemische Umwandlungen im Verlauf der Temperaturzunahme (vom absoluten Nullpunkt an gerechnet) keineswegs nur bei bestimmten Temperaturen (den sog. Umwandlungspunkten), sondern vermutlich in stetiger Folge (bei allen Temperaturen) auftreten. Dem widerspricht auch nicht, daß einige Metallpaare eine geradlinige Thermokraftlinie, d. h. konstantes σ aufweisen.

Denn σ wird auch dann konstant, wenn beispielsweise nach Fig. 8 für jede Temperatur T zwischen T_1 und T_2 , $c_1 = c_2$ ist, so daß $\xi = c_1 - c_2 = 0$ wird oder mit anderen Worten,

wenn die vom Draht (1) abgegebene Wärmemenge $\left(\int_{T_2}^{T_1} c_1 dT \right)$ gleich ist der vom Draht (2) aufgenommenen Wärme $\left(\int_{T_1}^{T_2} c_2 dT \right)$.

Konstantes σ beweist also noch nicht, daß auf den Drähten (1) und (2) keine Umwandlungen stattfinden.

Wien, 22. Oktober 1928.

(Eingegangen 25. Oktober 1928)

**6. Über die Inversprozesse
spontaner strahlungsloser Quantenvorgänge¹⁾
(strahlungslose Zweierstoßbindung);
von Adolf Smekal**

1. Wenn ein Atomsystem diskrete Zustände besitzt, die mit gewissen Zuständen seines Ions energetisch gleichwertig sind, dann können strahlungslose Übergangsprozesse zwischen solchen Zuständen eintreten, die eine spontane Zerlegung des Systems (Ionisierung, Dissoziation, auch Kernumwandlung?) zur Folge haben. Die Annahme solcher Quantenvorgänge wurde zuerst in Verbindung mit der Emission der radioaktiven β -Linienpektren formuliert²⁾, alsdann — hierdurch veranlaßt — auf jene Elektronenemissionen innerlich angeregter Elektronenhüllen ausgedehnt³⁾, die nach ihrem überzeugendsten Erforscher als *Auger-Elektronen* bezeichnet zu werden pflegen; in letzter Zeit mehren sich die Anzeichen, daß auf ähnliche Art auch ein spontaner strahlungsloser Zerfall hochangeregter Moleküle eintreten kann.⁴⁾ Eine scheinbar wesentliche Schwierigkeit der ganzen Vorstellung wurde erst kürzlich eingehender diskutiert.⁵⁾ Betrachtet man die Rolle der genannten strahlungslosen Spontanprozesse im Falle statistisch-kinetischen Wärme-gleichgewichtes, so führen bekannte Erwägungen mit Notwendigkeit zu der Existenz von *Inversprozessen*, welche die *Möglichkeit strahlungsloser Vereinigung freier materieller Gebilde*

1) Vorgetragen anläßlich der internationalen β, γ -Strahlkonferenz zu Cambridge am 27. Juli 1928.

2) A. Smekal, Ztschr. f. Phys. 10. S. 275. 1922.

3) S. Rosseland, Ztschr. f. Phys. 14. S. 173. 1923.

4) Vgl. K. F. Bonhoeffer u. L. Farkas, Ztschr. f. phys. Chem. 134. S. 337. 1928; R. de L. Kronig, Ztschr. f. Phys. 50. S. 347. 1928; sowie ein früherer theoretischer Versuch von M. Polanyi u. E. Wigner, Ztschr. f. Phys. 33. S. 429. 1925.

5) A. Smekal, Ann. d. Phys. 81. S. 391. 1926; Phys. Ztschr. 27. S. 831. 1926.

im Zweierstoß notwendig machen. Eine solche Vereinigung, z. B. Bindung freier Elektronen durch angeregte Atomionen, müßte aber aus gleichfalls bekannten Gründen die Wahrscheinlichkeit Null besitzen, da die Strahlungslosigkeit allgemein nur durch Dreierstöße verwirklichtbar sein soll; auch der strahlungslose Zerlegungsvorgang sollte daraufhin keine endliche Wahrscheinlichkeit besitzen können.

Beim seinerzeitigen Stand der Kenntnisse schien die Folgerung unausweichlich, daß es zwar Elementarvorgänge der beschriebenen Art wirklich gibt, daß diese jedoch nicht in voller Strenge strahlungslos seien, sondern von einer, wenn auch meist sehr geringfügigen Ausstrahlung begleitet sein müßten. Im folgenden soll gezeigt werden, daß dieser wenig befriedigende Ausweg als hinfällig zu betrachten ist, da *wellenmechanisch für die strahlungslose Bindung im Zweierstoß eine endliche Wahrscheinlichkeit durchaus möglich und notwendig ist.*

2. Die bisher für unüberwindlich angesehene Zweierstoßschwierigkeit beruht darauf, daß die gleichzeitige Befriedigung der Forderungen des Energie- und des Impulssatzes unter der Voraussetzung absolut scharfer Energie- und Impulsbeträge ohne Ausstrahlung unmöglich ist, falls nicht von vornherein für die Relativenergie des zusammenstoßenden Systempaares eine ganz bestimmte Größe vorgeschrieben ist — was als unendlich unwahrscheinlich angesehen wird. Der Glaube an die Berechtigung dieser Festsetzung wird jedoch erschüttert, sobald man darauf aufmerksam wird, daß die Zweierstoßschwierigkeit im Grunde genommen bereits bei der elementaren *Lichtquantenabsorption* vorliegen sollte, hier aber offensichtlich nicht besteht. Nach Einstein wird zugleich mit der Lichtenergie $h\nu$ der Lichtimpuls $h\nu/c$ übertragen, welche Größen, mit Energie und Impuls des absorbierenden Atomsystems zusammengesetzt, Energie und Impuls des „angeregten“ Systems ergeben müssen. Wären die Translationsgeschwindigkeit und die beteiligten Energiestufen des Atomsystems, sowie die eingestrahlte Frequenz ν absolut scharf, dann müßten die Erhaltungssätze für jedes Lichtquant $h\nu$ genau dazu passende Translationsgeschwindigkeiten erfordern und jeder Einzelvorgang müßte auch hier als ein unendlich unwahrscheinliches Ereignis gelten. Nun ist der Absorptionskoeffizient aber endlich

und dies kommt offenbar dadurch zustande, daß die eingestrahlte Spektrallinie eine (wahre) endliche Breite besitzt, daß die Energiestufen nicht scharf sind usw., ja vielleicht sogar, daß die absolut scharfe Erfüllung der Erhaltungssätze gar nicht möglich oder sinnvoll ist. Man braucht hier nur daran zu denken, welche Einschränkungen bezüglich der Bedeutung solcher Aussagen in den Heisenbergschen Unschärferelationen ihren übersichtlichsten Ausdruck erhalten haben. Die statistische Häufigkeit von Molekularereignissen bedeutet eben etwas von den Aussagen der Erhaltungssätze Grundverschiedenes¹⁾ und kann daher aus der unmittelbaren Anwendung der letzteren nicht ableitbar sein.

3. Mit unserem Beispiel der Lichtquantenabsorption ist gezeigt, daß auch der *Existenz eines endlichen Absorptionskoeffizienten für die strahlungslose Zweierstoßvereinigung materieller Gebilde* kein prinzipielles Hindernis entgegenstehen kann. Dies gilt namentlich von dem Bestehen eines *endlichen Absorptionsvermögens von (angeregten) Atomionen für freie Elektronen*, welches zudem erforderlich ist zur Vollendung der tiefgehenden Analogie zwischen Elektronen- und Lichtquantenvorgängen, die in letzter Zeit namentlich durch die Entdeckung der Elektroneninterferenzen von Davisson und Germer große Klarheit erlangt hat. Die allgemeinste Art der elementaren Wechselwirkung zwischen freien Elektronen und Atomsystemen ist durch die Stoßprozesse gegeben, welche dem Franck-Hertz'schen Elektronenstoßverfahren zugrunde liegen. Ihr entspricht Zug um Zug als allgemeinste Art der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Atomsystemen der seinerzeit als „anomale Zerstreuung“ eingeführte *optische Comptoneffekt*²⁾, welcher kürzlich durch die Versuche von Raman sowie Landsberg und Mandelstam³⁾ eine so schöne experimentelle Bestätigung erfahren hat. Die Raman-Zerstreuung des Lichtes kann zerlegt gedacht werden in einen absorptionsähnlichen und einen emissionsähnlichen Teilprozeß, woraus sich ergibt, daß echte Strahlungsabsorption und -emission als Grenzfälle dieser Elementarprozesse an-

1) Vgl. etwa N. Bohr, Naturwiss. 16. S. 245. 1928.

2) A. Smekal, Naturwiss. 11. S. 873. 1923; 16. S. 612. 1928.

3) C. V. Raman, Ind. Journ. of Phys. 2. S. 387, 399. 1928; G. Landsberg u. L. Mandelstam, Ztschr. f. Phys. 50. S. 763. 1928.

zusehen sind wie in der klassischen Lichttheorie.¹⁾ Will man die Franck-Hertz-Zerstreuung der stoßenden Elektronen an Atomsystemen in analoger Weise auffassen, dann braucht man neben der bereits bekannten Auger-Elektronenemission noch die in Rede stehende Elektronenabsorption.

4. Nach den vorstehenden Überlegungen muß eine endliche Wahrscheinlichkeit von strahlungslosen Zweierstoßbindungen als *wellenmechanischer Effekt* angesprochen werden. In der Tat haben — ohne Bezugnahme auf die vorstehend erörterten Schwierigkeiten — Wentzel und Fues unabhängig voneinander für die inverse strahlungslose Auger-Elektronenemission auf wellenmechanischem Wege größenordnungsmäßig erfolgreiche endliche Wahrscheinlichkeiten errechnet.²⁾ Damit ist zugleich wenigstens für diesen Fall endgültig gezeigt worden, daß die Auger-Elektronenemission prinzipiell nicht auf eine „innere“ Absorption der vom gleichen Atom ausgesandten Röntgenstrahlung zurückführbar ist, wie es aus anderen Gründen schon früher gefolgert worden war.³⁾ Da die Sachlage bei den β -Linienpektren völlig analog ist, haben jene Gründe auch hier eine erhöhte Berechtigung erlangt, insbesondere wenn es gelungen sein wird, die *quantenmechanische Einheitlichkeit des Systems Kern plus Elektronenhülle* experimentell etwa durch Nachweis von Resonanzerscheinungen zu belegen.⁴⁾

5. Während z. B. die Auger-Prozesse *Spontanprozesse* darstellen, sind die dazu inversen Zweierstoßbindungen offenbar als *Elementarvorgänge* aufzufassen, welche durch „Einstrahlung“

1) A. Smekal, Ztschr. f. Phys. 32. S. 241. 1925; 34. S. 81. 1925; W. Pauli, Handbuch der Physik 23. S. 26 ff. 1926.

2) G. Wentzel, Ztschr. f. Phys. 43. S. 524. 1927; E. Fues, Ztschr. f. Phys. 43. S. 726. 1927. Wegen vermeintlichen Fehlens korrespondierender klassischer Vorgänge hatte der Verf. ursprünglich die quantenmechanische Existenz solcher Wahrscheinlichkeiten nicht für möglich gehalten.

3) Ann. d. Phys. 81. S. 391. 1926; Phys. Ztschr. 27. S. 831. 1926.

4) Vorläufige Messungen von „internal absorption coefficients“ im RaC- β , γ -Spektrum, über welche C. D. Ellis anlässlich der Cambridgekonferenz berichtete, haben einen solchen Effekt für die spektrale Umgebung von $\lambda_\gamma = 8,66$ Å sehr wahrscheinlich gemacht, also für dieselbe γ -Linie, auf deren anormales Verhalten nach Thibaud in diesem Zusammenhang bereits in Ann. d. Phys. 81. S. 399. 1926 hingewiesen worden war.

freier Elektronen eines umgebenden Elektronenwellenfeldes erzwingen werden. Im Falle statistischen Wärmegleichgewichtes müssen spontane und erzwungene Prozesse einander äquilibrieren. Die Wahrscheinlichkeit der Spontanprozesse ist temperaturunabhängig, jene der erzwungenen Prozesse muß dagegen im allgemeinen temperaturabhängig sein, auch wenn die mit der Temperatur notwendig eintretende Zunahme der Anzahl der freien Elektronen — des Ionisationsgrades — besonders berücksichtigt wird. Wärmegleichgewicht bei beliebigen Temperaturen ist also nur dann möglich, wenn es neben der spontanen Elektronenemission noch eine temperaturabhängige, vom Elektronenwellenfelde erzwungene Elektronenemission gibt, die mit Mehrfachstößen von Elektronen natürlich nichts zu tun hat. An die Seite der „positiven“ Elektroneneinstrahlung tritt daher noch eine „negative“ Elektroneneinstrahlung und man sieht, daß wir zwangsläufig zu einer völligen Analogie mit den elementaren Strahlungsprozessen Einsteins gelangt sind. Für Temperaturgebiete, in welchen die Spontanprozesse gegen die erzwungenen Emissionsprozesse gänzlich zurücktreten, muß bei Wärmegleichgewicht eine gegenseitige Äquilibrierung der beiden Arten von erzwungenen Prozessen stattfinden. Es kann kaum zweifelhaft sein, daß dies, ebenso wie bei der Strahlung, den Grenzfall beliebig hoher Temperaturen vorstellt, in welchem jedwede Theorie des Elektronengases im Ionisationsgleichgewicht mit Notwendigkeit zu den klassischen Verteilungsgesetzen führt. Die Mitwirkung der Spontanprozesse bei tieferen Temperaturen erfordert dann das Bestehen irgendeiner Form der *Nernstschen Gasentartung*, etwa der Bose-Einsteinschen oder der Fermi-Diracschen Fassung der Quantenstatistik. Umgekehrt kann die bereits zweifelsfreie Existenz der Spontanprozesse als Beleg für das Bestehen von Gasentartung auch an Systemen von nicht extrem tiefer Temperaturlage aufgefaßt werden.

6. Zur Ermittlung der Übergangswahrscheinlichkeiten der in Rede stehenden Elementarvorgänge wird man sich grundsätzlich am einfachsten jenes Verfahrens bedienen, das Dirac zur quantenmechanischen Ableitung der elementaren Strahlungsvorgänge benutzt hat.¹⁾ Setzt man die Kenntnis der Über-

1) P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A. 114. S. 243, 710. 1927.

gangswahrscheinlichkeiten für die Spontanprozesse als bekannt voraus, dann kann man für jede vorgelegte Form der Quantenstatistik die Übergangswahrscheinlichkeiten für die erzwungenen Prozesse auf Grund der Stationaritätsbedingung für das Wärmegleichgewicht angeben. Da in der vorliegenden Mitteilung nur beabsichtigt ist, die prinzipielle Klärung der in der früheren Annalenarbeit diskutierten Schwierigkeiten anzugeben, soll hier auf die rechnerische Seite dieser Fragen nicht näher eingegangen werden. Ebenso soll auch erst in anderem Zusammenhange erörtert werden, welche Bedeutung der jetzt verständlich gewordenen Möglichkeit strahlungsloser Molekülbildung im Zweierstoß für reaktionskinetische Probleme zukommt.

Zusammenfassung

Die Existenz *spontaner strahlungsloser Zerfallsprozesse* von Atomsystemen erfordert das Bestehen dazu *inverser strahlungsloser Zweierstoßvereinigen*gen. Am Beispiel der Lichtquantenabsorption wird gezeigt, daß die bisherige Argumentation gegen die Möglichkeit solcher Vereinigungsprozesse auch die Unmöglichkeit endlicher Absorptionskoeffizienten bedingen müßte. Die Zweierstoßschwierigkeit ist demnach nicht reell und eine endliche wellenmechanische Wahrscheinlichkeit muß auch für die strahlungslose Zweierstoßbindung möglich sein. Zur Aufrechterhaltung des statistischen Wärmegleichgewichtes ist neben der spontanen auch noch eine *erzwungene strahlungslose Korpuskularemission* notwendig, um den Effekt der strahlungslosen Zweierstoßbindungen auszugleichen.

In voller Analogie mit Einsteins drei Arten von elementaren Strahlungsprozessen müssen demnach auch für die elementaren Korpuskularprozesse *drei* Arten von Vorgängen postuliert werden: spontane Ausstrahlung, positive und negative Einstrahlung.

Schladming, 1. Oktober 1928.

(Eingegangen 21. Oktober 1928)

Berichtigung zu der Arbeit¹⁾:

Die Struktur der Grundlinie und einiger anderer Linien des Cadmiumspektrums von Annelise Schrammen. Auf S. 648, Z. 8 und S. 651, Z. 34, ist der Abstand des Trabanten der Grundlinie versehenlich zu $0,35 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$ angegeben worden anstatt zu $3,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, wie aus Fig. 4 folgt.

Jena, den 26. Nov. 1928.

1) Annelise Schrammen, Ann. d. Phys. 87. S. 638. 1928.

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 87

1928

N^o 24

1. Gegenseitige Induktion zwischen Wechselstrom- freileitungen von endlicher Länge;

von *Felix Pollaczek*

(Mitteilung aus dem Telegraphentechnischen Reichsamt)

I. Tell

1. Allgemeines

Eine wechselstromdurchflossene Freileitung ruft bekanntlich im Erdboden Wirbelströme hervor, auf deren Feld es bei der Beurteilung der induktiven Störungen in Nachbarleitungen ebenso sehr ankommt, wie auf das primäre Magnetfeld der störenden Leitung.

Für die Rechnung pflegt man die Erde als elektrisch homogen (oder aus zwei homogenen Schichten bestehend) und von ebener Oberfläche vorauszusetzen und die Leitungen als unendlich dünn anzunehmen; außerdem wurde bisher die induzierende Leitung als unendlich lang vorausgesetzt.¹⁾ Diese letztere Annahme aber ist insbesondere dann nicht gerechtfertigt, wenn der Abstand zwischen den beiden einander induzierenden Leitungen von gleicher Größenordnung ist wie die Leitungslängen selbst, und wir verzichten hier auf sie, indem wir, unter Beibehaltung der sonstigen Idealisierungen des Problems, beide Leitungen als Drahtstücke von endlicher Länge voraussetzen.

Bezeichnet man, in komplexer Schreibweise, den induzierenden Wechselstrom mit $J = |J| e^{+i\omega t}$, so kann für die in

1) F. Pollaczek, „Über das Feld einer unendlich langen wechselstromdurchflossenen Einfachleitung“, ENT 3. S. 339. 1926. — „Über die Induktionswirkungen einer Wechselstromeinfachleitung“, ENT 4. S. 18. 1927. — J. R. Carson, „Wave propagation in overhead wires“, Bell Syst. Techn. Journ. 5. S. 539. 1926. — G. Haberland, Ztschr. f. angew. Math. u. Mech. 6. S. 366. 1926.

einer sekundären Leitung induzierte, dem Strom J proportionale Spannung E formal geschrieben werden:

$$E = - M \frac{\partial J}{\partial t} = - i \omega M J,$$

und es handelt sich dann im wesentlichen um die Bestimmung des komplexen und frequenzabhängigen Proportionalitätsfaktors M , des „Gegeninduktionskoeffizienten“ zwischen induzierter und induzierender Leitung; M erweist sich,

$$k = e^{\frac{3i\pi}{4}} \sqrt{4\pi\omega\sigma}$$

(σ = elektromagnetisch gemessene Leitfähigkeit des Erdbodens) gesetzt, als eine analytische Funktion der mit k multiplizierten Koordinaten der Leitungsenden.

Wir berechnen hier insbesondere das M zweier paralleler Einfachleitungen und führen es zurück auf zwei andere Größen: 1. den (bereits bekannten)¹⁾ Gegeninduktionskoeffizienten M zwischen einer unendlich langen induzierenden Leitung und einem ihr parallelen Leiter von der Länge 1; 2. den Gegeninduktionskoeffizienten $\Psi(l)$ zwischen zwei parallelen Leitungen (Fig. 6), deren nahe Enden um l voneinander entfernt sind und deren ferne Enden im Unendlichen liegen.

Weiter werden einige andere Gegeninduktionskoeffizienten, z. B. zwischen zwei horizontalen, einander rechtwinklig kreuzenden Leitungen, bestimmt. Unsere Formeln gelten auch für induzierende Leitungen von geringer Länge; dies ist von Bedeutung für die Induktivitätsmessungen an Versuchsleitungen, durch welche man klarzustellen sucht, wie weit die auf der Annahme konstanter Erdleitfähigkeit beruhende Theorie mit der Wirklichkeit im Einklange ist.

Ebenso wie die Annahme konstanter Bodenleitfähigkeit ist auch unsere Voraussetzung der idealen Erdung (§ 2) willkürlich; sie hat naturgemäß erheblichen Einfluß auf die Gestalt derjenigen Formeln, welche sich auf kürzere Leitungen mit zwei einander nahe liegenden Enden beziehen, was bei den Anwendungen zu beachten ist.

1) a. a. O. Anm. 1, S. 965.

2. Formeln für die Felder vertikal- und horizontalachsiger Dipole

Wir legen eine induzierende Wechselstromleitung von endlicher Länge zugrunde, die in der Höhe η oberhalb der Erdoberfläche verlaufe; die beiden Leitungsenden seien durch senkrechte Zuleitungen geerdet, und, um von unseren Formeln den Einfluß einer schlechten Erdung fernzuhalten, nehmen wir weiter an, daß diese Zuleitungen unendlich weit senkrecht ins Erdinnere fortgeführt sind (Fig. 1).

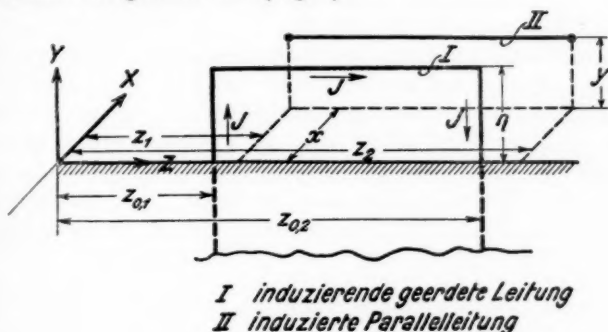


Fig. 1

Um das elektromagnetische Feld dieser Leitung zu berechnen, kann man sie in wechselstromdurchflossene Leiter-elemente, d. h. in oszillierende Dipole mit teils vertikaler, teils horizontaler Achse, zerlegt denken und über die Dipolfelder summieren. Was die Stromverteilung (die Größe der Dipolmomente) längs der induzierenden Leitung betrifft, so vernachlässigen wir im oberirdischen Teile die komplexe Leitungsdämpfung, und nehmen sie in den vertikalen unterirdischen Teilen gleich der Erddämpfung an, so daß, mit den im folgenden erklärten Bezeichnungen, an der Stelle $y_0 < 0$ der Strom $J e^{-i k_1 y_0}$ fließt. Die so beschaffene Leitung sei kurz als „ideal geerdet“ bezeichnet.

Das von einem vertikal- oder horizontalachsigen Dipole im Zusammenwirken mit der ebenbegrenzten und endlich-leitfähigen Erde erzeugte Feld ist bekannt¹⁾, so daß das von

1) A. Sommerfeld, „Über die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie“, Ann. d. Phys. (IV. Folge) 28. S. 665. 1909 und 81. S. 1135. 1926.

der Leitung nach Fig. 1 im Raum induzierte elektrische Feld \mathcal{E} durch Integration über bekannte analytische Ausdrücke zu gewinnen ist. Um weiter die in einer zweiten Leitung induzierte Spannung zu ermitteln, hat man längs deren Leitlinie das Integral

$$\int \mathcal{E}_s ds$$

zu bilden.

Wir stellen nun zunächst unter Verwendung Gaußscher Einheiten die Formeln für die von den erwähnten Dipolen erzeugten elektrischen Felder zusammen, wobei wir die sogenannten „reflektierten“ Anteile der Felder als Aggregate aus ebenen Wellen (die vom Spiegelbild des betreffenden Dipols ausgehen) schreiben. Dies ist nur ein formaler Unterschied gegenüber der Sommerfeldschen Schreibweise als Zylinderwellen, ermöglicht aber, die im weiteren erforderliche zweimalige Integration (längs der Leitlinien der induzierenden, bzw. der induzierten Leitung) sogleich auszuführen.

a) Horizontalachsiger Dipol

Das Achsenkreuz liege gemäß Fig. 2, und in dem oberhalb der Erdoberfläche ($y_0 > 0$) gelegenen Punkte (x_0, y_0, z_0)

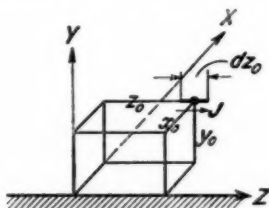


Fig. 2

sei ein wechselstromdurchflossenes horizontales Leiterstück von der Länge dz_0 vorhanden. Das von diesem Element in einem Aufpunkt (x, y, z) oberhalb der Erdoberfläche erzeugte „resultierende“ elektrische Feld (Luftfeld) bezeichnen wir mit $d\mathcal{E}_{\text{res}}^{(2)}$. Das resultierende Feld kann zerlegt werden in einen primären Anteil $d\mathcal{E}^*$ und einen reflektierten Anteil $d\mathcal{E}^{(2)}$:

$$(1) \quad d\mathcal{E}_{\text{res}}^{(2)} = d\mathcal{E}^* + d\mathcal{E}^{(2)}.$$

Die Formeln für $d\mathfrak{E}^*$ und $d\mathfrak{E}^{(2)}$, die zunächst noch die Verschiebungsströme in der Luft mitberücksichtigen, entnehmen wir einer früheren Arbeit.^{1,2)}

Dort wurden mit $-k_1$, bzw. $-k_2$ die Schwingungskonstanten der Erde bzw. Luft und mit $A dz_0$ das Dipolmoment bezeichnet:

$$(2a) \quad k_1^2 = -\frac{4\pi i \omega \sigma_1 + \varepsilon_1 \omega^2}{c^2} \approx -\frac{4\pi i \omega \sigma_1}{c^2}$$

(σ_1, ε_1 : Leitfähigkeit bzw. Dielektrizitätskonstante der Erde),

$$(2b) \quad k_2^2 = \frac{-4\pi i \omega \sigma_2 + \varepsilon_2 \omega^2}{c^2} \approx \frac{\omega^2}{c^2}$$

(σ_2, ε_2 : Leitfähigkeit bzw. Dielektrizitätskonstante der Luft).

$$(3) \quad A dz_0 = -\frac{i \omega J d x_0}{c^2 k_2^2} \left(\approx \frac{J d x_0}{i \omega} \right).$$

Es gilt nun³⁾:

$$(4) \quad \begin{cases} d\mathfrak{E}_x^* = A dz_0 \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \frac{e^{i k_2 r}}{r}, & d\mathfrak{E}_y^* = A dz_0 \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \frac{e^{i k_2 r}}{r}, \\ d\mathfrak{E}_z^* = A dz_0 \left(k_2^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \frac{e^{i k_2 r}}{r}, \\ r = \sqrt{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2}. \end{cases}$$

$$(5) \quad \begin{cases} d\mathfrak{E}_{x(y,z)}^{(2)} \\ = A dz_0 \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty e^{i\lambda[(x-x_0)\cos\varphi + (z-z_0)\sin\varphi] - (y+y_0)\sqrt{\lambda^2 - k_2^2}} \\ \cdot f_{x(y,z)} \lambda d\lambda \end{cases}$$

1) Über die Felder der Wechselstromleitung mit Erde und der Horizontalantenne⁴, ENT 5. S. 295 u. 515. 1927.

2) Es werden die Bezeichnungen der in Anm. 1, S. 965 zitierten Arbeit, in der das sekundäre Luftfeld mit $\mathfrak{E}^{(2)}$ und das Erdfeld mit $\mathfrak{E}^{(1)}$ bezeichnet wurde, beibehalten.

3) a. a. O., Anm. 1, S. 969, Gl. (31a), (32).

mit

$$(6) \quad \left\{ \begin{aligned} f_x &= \frac{\lambda^2 \sin \varphi \cos \varphi}{\sqrt{II}} \cdot \frac{k_2^2 \sqrt{I} + (k_1^2 - k_2^2) \sqrt{II}}{k_1^2 \sqrt{II} + k_2^2 \sqrt{I}} \\ &= \frac{\lambda^2 \sin \varphi \cos \varphi}{\sqrt{II}} \left(1 - \frac{2 k_2^2 \sqrt{II}}{k_1^2 \sqrt{II} + k_2^2 \sqrt{I}} \right) \\ f_y &= i \lambda \sin \varphi \frac{k_1^2 \sqrt{II} - k_2^2 \sqrt{I}}{k_1^2 \sqrt{II} + k_2^2 \sqrt{I}} \\ &= i \lambda \sin \varphi \left(1 - \frac{2 k_2^2 \sqrt{I}}{k_1^2 \sqrt{II} + k_2^2 \sqrt{I}} \right) \\ f' &= \frac{\lambda^2 \sin^2 \varphi}{\sqrt{II}} \cdot \frac{k_2^2 \sqrt{I} + (k_1^2 - 2 k_2^2) \sqrt{II}}{k_1^2 \sqrt{II} + k_2^2 \sqrt{I}} + \frac{k_2^2}{\sqrt{II}} \cdot \frac{\sqrt{II} - \sqrt{I}}{\sqrt{II} + \sqrt{I}} \\ &= - \frac{k_2^2 - \lambda^2 \sin^2 \varphi}{\sqrt{II}} + \frac{2 k_2^2}{\sqrt{I} + \sqrt{II}} - \frac{2 k_2^2 \lambda^2 \sin^2 \varphi}{k_1^2 \sqrt{II} + k_2^2 \sqrt{I}}. \end{aligned} \right.$$

Hierbei ist zur Abkürzung gesetzt:

$$(7) \quad \sqrt{\lambda^2 - k_1^2} = \sqrt{I}, \quad \sqrt{\lambda^2 - k_2^2} = \sqrt{II}.^1)$$

Wir führen nun zunächst (5), (6) in eine für die weitere Rechnung geeignete Form über, und ziehen hierzu die bekannte Formel:

$$(8) \quad \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty e^{i\lambda x \cos \varphi + i\lambda z \sin \varphi - y \sqrt{\lambda^2 - k^2}} \frac{\lambda d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 - k^2}} = \frac{e^{ikr}}{r},$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

(Aufspaltung einer Kugelwelle in ebene, i. a. gedämpfte Wellen) heran. Mittels (8) kann man in (5) die Integration über die ersten Summanden $\left(\frac{\lambda^2 \sin \varphi \cos \varphi}{\sqrt{II}} \right)$ usw.) der umgeformten Ausdrücke (6) sogleich vollziehen und erhält nach elementaren Zwischenrechnungen

$$(9) \quad d\mathfrak{E}^{(2)} = -d\mathfrak{E}^{**} + d\mathfrak{E}',$$

1) Bezüglich der Vorzeichen: In diesen Formeln ist k_1 eine Zahl vom arc $3\pi/4$ und k_2 eine negative Zahl ($-2\pi/k_2$ = Wellenlänge in Luft). Die Quadratwurzeln \sqrt{I} und \sqrt{II} sind stetige Funktionen von λ , für welche $\sqrt{I} \approx \lambda$, $\sqrt{II} \approx \lambda$ für $\lambda \rightarrow \infty$ gilt; für $\lambda = |k_2|$ ist unter $\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}$ eine positivimaginäre Zahl verstanden. Aus diesen Bestimmungen folgt insbesondere:

$$(7a) \quad (\sqrt{\lambda^2 - k^2})_{\lambda=0} = -ik.$$

mit

$$(10) \left\{ \begin{aligned} d\mathfrak{E}^{**} &= \left(A dz_0 \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \frac{e^{ik_2 \varrho}}{\varrho}, \quad A dz_0 \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \frac{e^{ik_2 \varrho}}{\varrho}, \right. \\ &\quad \left. A dz_0 \left(k_2^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \frac{e^{ik_2 \varrho}}{\varrho} \right), \\ \varrho &= \sqrt{(x-x_0)^2 + (y+y_0)^2 + (z-z_0)^2} \end{aligned} \right.$$

und

$$(11) \left\{ \begin{aligned} d\mathfrak{E}' &= 2 A k_2^2 dz_0 \frac{1}{2\pi_0} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \lambda d\lambda \left(\frac{\partial^2}{\partial x \partial z} \frac{e^v}{N}, \quad \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \frac{e^v \sqrt{I}}{N\sqrt{II}}, \right. \\ &\quad \left. \frac{\partial^2}{\partial z^2} \frac{e^v}{N} + \frac{e^v}{\sqrt{I} + \sqrt{II}} \right); \end{aligned} \right.$$

zur Abkürzung ist hierin gesetzt:

$$(12) \quad k_1^2 \sqrt{II} + k_2^2 \sqrt{I} = N, \quad i\lambda [(x-x_0) \cos \varphi + (z-z_0) \sin \varphi] \\ - (y+y_0) \sqrt{\lambda^2 - k_2^2} = v.$$

Durch (9), (10) wird das reflektierte Feld $d\mathfrak{E}^{(2)}$ zerlegt in $-d\mathfrak{E}^{**}$, das Primärfeld eines zu dem gegebenen Dipole spiegelbildlichen und mit 180° Phasenverschiebung oszillierenden Dipols und $d\mathfrak{E}'$, einen Bestandteil, der bei ideal spiegelnder Erde ($\sigma_1 = \infty$, $|k_1| = \infty$) verschwindet.

Setzt man (4), (9), (10) in (1) ein, so folgt, mit \mathfrak{f} als Einheitsvektor der positiven z -Richtung:

$$d\mathfrak{E}_{\text{res}}^{(2)} = A dz_0 \text{grad} \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{e^{ik_2 r}}{r} - \frac{e^{ik_2 \varrho}}{\varrho} \right) \\ + \mathfrak{f} A k_2^2 dz_0 \left(\frac{e^{ik_2 r}}{r} - \frac{e^{ik_2 \varrho}}{\varrho} \right) + d\mathfrak{E}',$$

oder, da hier $\frac{\partial}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial z_0}$ ist,

$$(13) \left\{ \begin{aligned} d\mathfrak{E}_{\text{res}}^{(2)} &= -A dz_0 \text{grad} \frac{\partial}{\partial z_0} \left(\frac{e^{ik_2 r}}{r} - \frac{e^{ik_2 \varrho}}{\varrho} \right) \\ &\quad + \mathfrak{f} A k_2^2 dz_0 \left(\frac{e^{ik_2 r}}{r} - \frac{e^{ik_2 \varrho}}{\varrho} \right) + d\mathfrak{E}' \end{aligned} \right.$$

(elektrisches Luftfeld eines horizontalachsigen Dipols).

b) Vertikalachsiger Dipol

Das stromdurchflossene Leiterelement (Fig. 3) von der Länge dy_0 liege wieder in (x_0, y_0, z_0) mit $y_0 > 0$. Das von ihm in der Luft, bzw. in der Erde hervorgerufene Feld läßt

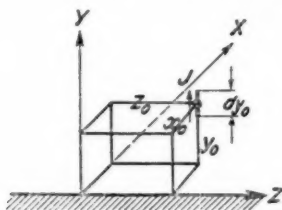


Fig. 3

sich aus je einer Hertzschen Funktion $\Pi^{(2)}$ bzw. $\Pi^{(1)}$ ableiten, und zwar ist, mit \mathbf{j} als Einheitsvektor der positiven y -Richtung:

$$(14a) \quad d\mathcal{E}_{\text{res}}^{(1)} = A dy_0 \text{grad} \frac{\partial \Pi^{(1)}}{\partial y} + \mathbf{j} A k_1^2 dy_0 \Pi^{(1)}, \quad y \leq 0,$$

$$(14b) \quad d\mathcal{E}_{\text{res}}^{(2)} = A dy_0 \text{grad} \frac{\partial \Pi^{(2)}}{\partial y} + \mathbf{j} A k_2^2 dy_0 \Pi^{(2)}, \quad y \geq 0;$$

hierbei gilt für die Hertzschen Funktionen¹⁾:

$$(15a) \quad \left\{ \begin{aligned} \Pi^{(1)} &= \int_0^\infty J_0(\lambda \sqrt{(x-x_0)^2 + (z-z_0)^2}) e^{y\sqrt{\lambda^2 - k_1^2} - y_0\sqrt{\lambda^2 - k_1^2}} \\ &\quad \cdot \frac{2k_1^2}{N} \lambda d\lambda, \quad y \leq 0, \end{aligned} \right.$$

$$(15b) \quad \left\{ \begin{aligned} \Pi^{(2)} &= \frac{e^{i k_2 r}}{r} + \int_0^\infty J_0(\lambda \sqrt{(x-x_0)^2 + (z-z_0)^2}) e^{-(y+y_0)\sqrt{\lambda^2 - k_2^2}} \\ &\quad \cdot \frac{k_1^2 \sqrt{H} - k_2^2 \sqrt{I}}{N} \cdot \frac{\lambda d\lambda}{\sqrt{H}}, \quad y \geq 0. \end{aligned} \right.$$

Zur Aufspaltung der hierin enthaltenen Zylinderwellen in ebene Wellen dient die folgende Integraldarstellung der Besselschen Funktion J_0 :

$$(16) \quad J_0(\lambda \sqrt{(x-x_0)^2 + (z-z_0)^2}) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\lambda[(x-x_0)\cos\varphi + (z-z_0)\sin\varphi]} d\varphi.$$

1) A. Sommerfeld, a. a. O.

Setzt man (16) in (15b) ein, zerlegt den dritten Faktor des Integranden folgendermaßen:

$$\frac{k_1^2 \sqrt{II} - k_2^2 \sqrt{I}}{N} = 1 - \frac{2k_2^2 \sqrt{I}}{N}$$

und wendet die Gl. (8) an, so folgt:

$$(17) \left\{ \begin{aligned} II^{(2)} &= \frac{e^{ik_2 r}}{r} + \frac{e^{ik_2 \varrho}}{\varrho} \\ &- \frac{2k_2^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty e^{i\lambda [(x-x_0)\cos\varphi + (z-z_0)\sin\varphi] - (y+y_0)\sqrt{\lambda^2 - k_2^2}} \\ &\cdot \frac{\sqrt{I}}{N\sqrt{II}} \lambda d\lambda. \end{aligned} \right.$$

Durch (17) wird die Hertz'sche Funktion des resultierenden Luftfeldes zerlegt in die Hertz'sche Funktion des gegebenen Dipols und die seines Spiegelbildes, nebst einem Bestandteil, der bei ideal spiegelnder Erde verschwindet. Setzt man (17) in die Gl. (14b) ein, so folgt, in formaler Analogie zu (13), (11):

$$(18) \left\{ \begin{aligned} d\mathfrak{E}_{\text{res}}^{(2)} &= -A dy_0 \text{grad} \frac{\partial}{\partial y_0} \left(\frac{e^{ik_2 r}}{r} - \frac{e^{ik_2 \varrho}}{\varrho} \right) \\ &+ i A k_2^2 dy_0 \left(\frac{e^{ik_2 r}}{r} + \frac{e^{ik_2 \varrho}}{\varrho} \right) + d\mathfrak{E}'', \end{aligned} \right.$$

$$(19) \left\{ \begin{aligned} d\mathfrak{E}'' &= -2 A k_2^2 dy_0 \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \lambda d\lambda \left(\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \frac{e^v \sqrt{I}}{N\sqrt{II}}, \right. \\ &\left. \left(k_2^2 + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \frac{e^v \sqrt{I}}{N\sqrt{II}}, \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \frac{e^v \sqrt{I}}{N\sqrt{II}} \right) \end{aligned} \right.$$

(elektrisches Luftfeld eines vertikalachsigen Luftdipols).

Die Gl. (14a), (15a) liefern das Erdfeld eines in Luft befindlichen Dipols; um daraus das hier wegen der Erdungszuleitungen unserer Wechselstromleitung benötigte Luftfeld eines in der Erde, in (x_0, y_0, z_0) , $y_0 < 0$, befindlichen Dipols abzuleiten, hat man in ihnen die Materialkonstanten k_1 und k_2 zu vertauschen und die Vorzeichen der y - und z -Koordinaten, bzw. -Komponenten umzukehren und erhält:

$$\left\{ \begin{aligned} d\mathfrak{E}''' &= 2Ak_2^2 dy_0 \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \lambda d\lambda \\ &\quad \left(\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \frac{e^w}{N}, \left(k_2^2 + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \frac{e^w}{N}, \frac{\partial^2}{\partial z \partial y} \frac{e^w}{N} \right), \\ &\quad w = i\lambda[(x-x_0)\cos\varphi + (z-z_0)\sin\varphi] - y\sqrt{H} + y_0\sqrt{I} \end{aligned} \right.$$

(elektrisches Luftfeld eines vertikalachsigen Erddipols).

3. Die Formeln für den Gegeninduktionskoeffizienten zweier parallelen Einfachleitungen

Wir haben jetzt über die von den einzelnen Elementen unserer Leitung erzeugten Felder zu summieren. Die Leitung liege in der y - z -Ebene des Koordinatensystems, so daß $x_0 = 0$ zu setzen ist; die z -Koordinaten der beiden Erdzuleitungen seien mit $z_{0,1}$ und $z_{0,2}$ bezeichnet. Um das gesamte im Aufpunkt (x, y, z) vorhandene Feld $\mathfrak{E}(x, y, z)$ zu erhalten, hat man $\int d\mathfrak{E}_{\text{res}}^{(2)}$ längs der Wechselstromleitung (Fig. 1) zu bilden; man hat also den mit $e^{-ik_1 y_0}$ multiplizierten Ausdruck (20) für $z_0 = z_{0,1}$ von $y_0 = -\infty$ bis $y_0 = 0$ und für $z_0 = z_{0,2}$ von $y_0 = 0$ bis $y_0 = -\infty$ zu integrieren, den Ausdruck (18) für $z_0 = z_{0,1}$ von $y_0 = 0$ bis $y_0 = \eta$ und für $z_0 = z_{0,2}$ von $y_0 = \eta$ bis $y_0 = 0$, schließlich den Ausdruck (13) für $y_0 = \eta$ von $z_0 = z_{0,1}$ bis $z_0 = z_{0,2}$. Hierbei fällt das Integral über den ersten Summanden rechts in (13) und (18)

$$-A \left[\frac{e^{ik_2 r}}{r} - \frac{e^{ik_2 \varrho}}{\varrho} \right]_{z_{0,1}}^{z_{0,2}}, \quad y_0 = 0$$

fort, da für $y_0 = 0$ $r = \varrho$ ist. Für die hauptsächlich in Betracht kommende z -Komponente von $\mathfrak{E}(x, y, z)$ ergibt sich daher:

$$(21) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{E}_z &= Ak_2^2 \int_{z_{0,1}}^{z_{0,2}} \left(\frac{e^{ik_2 r}}{r} - \frac{e^{ik_2 \varrho}}{\varrho} \right) dz_0 \\ &\quad + \int_{z_{0,1}}^{z_{0,2}} d\mathfrak{E}_z' - \left[\int_{-\infty}^0 d\mathfrak{E}_z''' + \int_0^\eta d\mathfrak{E}_z'' \right]_{z_{0,1}}^{z_{0,2}}. \end{aligned} \right.$$

Wir befassen uns hier nur mit den Induktionswirkungen technischer Wechselströme von niederer Frequenz und setzen alle Koordinaten als klein gegen die entsprechende Wellen-

länge $\lambda = \frac{2\pi}{-k_2}$ voraus, also $(z_{0,2} - z_{0,1}) |k_2| \ll 1$ usw. Man darf daher $k_2 = 0$ setzen $\left(\Delta k_2^2 = -\frac{i\omega J}{c^2}\right)$ und erhält für \mathcal{E}_z , wenn man die Ausdrücke (11), (18), (19) einsetzt ($\sqrt{II} = \lambda$, $N = k^2 \lambda$, $x_0 = 0$) und statt k_1 von jetzt ab k schreibt,

$$(22) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathcal{E}_z = & -\frac{i\omega J}{c^2} \\ & \cdot \left\{ \int_{z_1}^{z_0+\eta} dz_0 \left[\frac{1}{r} - \frac{1}{\varrho} + \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty e^{i\lambda [ix \cos \varphi + i(z-z_0) \sin \varphi - (y+\eta)]} \right. \right. \\ & \quad \cdot \left(-\frac{\lambda^2 \sin^2 \varphi}{k^2 \lambda} + \frac{1}{\sqrt{\lambda^2 - k^2 + \lambda}} \right) \lambda d\lambda \Big] \\ & - \left[-\int_{-\infty}^0 dy_0 \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \right. \\ & \quad \cdot \int_0^\infty e^{i\lambda [x \cos \varphi + (z-z_0) \sin \varphi] - y\lambda + y_0 (\sqrt{\lambda^2 - k^2} - ik)} \frac{\lambda d\lambda}{k^2} \\ & + \int_0^\eta dy_0 \frac{\partial}{\partial x} \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \\ & \quad \cdot \left. \left. \int_0^\infty e^{i\lambda [x \cos \varphi + (z-z_0) \sin \varphi] - (y+y_0)\lambda} \frac{\sqrt{I} d\lambda}{k^2} \right] \right\}_{z_{0,1}}^{z_{0,2}}. \end{aligned} \right.$$

Die in einer zweiten, der z -Achse parallelen Leitung (Fig. 1) mit den Endpunkten (x, y, z_1) und (x, y, z_2) induzierte Spannung ist gleich

$$(23) \quad E = \int_{z_1}^{z_2} \mathcal{E}_z dz = -M \frac{\partial J}{\partial t} = -i\omega J M,$$

so daß der Gegeninduktionskoeffizient M durch Integration des Klammerausdruckes $\{\dots\}$ von (22) nach z erhalten wird. Um nun die drei (φ, λ) -Doppelintegrale in (22) unter dem Integralzeichen nach z und z_0 bzw. η_0 integrieren zu dürfen, hat man einige formale Operationen vorzunehmen. In dem ersten Doppelintegral in (22) verlegen wir den φ -Integrations-

weg in eine die Punkte $i\varepsilon$ ($\varepsilon > 0$) und $2\pi + i\varepsilon$ verbindenden Gerade¹⁾ und schreiben es so um:

$$(24) \quad \left\{ \begin{aligned} J^{(1)} &= \frac{1}{\pi} \int_{i\varepsilon}^{2\pi+i\varepsilon} d\varphi \int_0^\infty e^{\lambda [ix \cos \varphi + i(z-z_0) \sin \varphi - (y+\eta)]} \\ &\quad \cdot \left[\left(\frac{-\lambda^2 \sin^2 \varphi}{k^2 \lambda} + \frac{1}{-ik} \right) + \left(\frac{1}{\sqrt{\lambda^2 - k^2} + \lambda} - \frac{1}{-ik} \right) \right] \lambda d\lambda. \end{aligned} \right.$$

Mit Hilfe der für $k=0$ zu nehmenden Formel (8) ergibt sich hier der erste Bestandteil als gleich

$$- \frac{2}{k^2} \frac{\partial^2}{\partial z \partial z_0} \frac{1}{\varrho} + \frac{2}{ik} \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{\varrho}$$

und der zweite Bestandteil, dessen Integrand für $\lambda=0$ so wie λ^2 verschwindet²⁾, darf unter dem \int -Zeichen nach z und z_0 integriert werden, also

$$(24a) \quad \left\{ \begin{aligned} \iint J^{(1)} dz dz_0 &= - \frac{2}{k^2 \varrho} + \frac{2}{ik} \frac{\partial}{\partial y} \iint \frac{dz dz_0}{\varrho} \\ &+ \frac{1}{\pi} \int_{i\varepsilon}^{2\pi+i\varepsilon} \frac{d\varphi}{\sin^2 \varphi} \int_0^\infty e^{i\lambda [x \cos \varphi + (z-z_0) \sin \varphi] - (y+\eta)\lambda} \\ &\quad \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\lambda^2 - k^2} + \lambda} + \frac{1}{ik} \right) \frac{d\lambda}{\lambda}. \end{aligned} \right.$$

Ähnlich wird für das dritte Integral in (22):

$$(25) \quad \left\{ \begin{aligned} J^{(3)} &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty e^{\lambda [ix \cos \varphi + i(z-z_0) \sin \varphi - (y+y_0)]} \frac{\sqrt{I} d\lambda}{k^2} = \frac{2}{ik\varrho} \\ &+ \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty e^{\lambda [ix \cos \varphi + i(z-z_0) \sin \varphi - (y+y_0)]} \frac{\sqrt{I} + ik}{k^2} d\lambda. \end{aligned} \right.$$

$$(25a) \quad \left\{ \begin{aligned} \int_0^\eta J^{(3)} dy_0 &= \frac{2}{ik} \int_0^\eta \frac{dy_0}{\varrho} \\ &- \left[\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty e^{\lambda [ix \cos \varphi + i(z-z_0) \sin \varphi - (y+y_0)]} \frac{\sqrt{I} + ik}{k^2 \lambda} d\lambda \right]_{y_0=0}^{y_0=\eta}. \end{aligned} \right.$$

1) ε muß so klein gewählt werden, daß der Exponent

$$ix \cos \varphi + i(z-z_0) \sin \varphi - y - \eta$$

für alle Punkte des neuen Integrationsweges negativen Realteil behält; andernfalls würde in (24) das Integral nach λ divergieren.

2) Vgl. Anm. 1, S. 970, (Gl. (7a)).

Mit Hilfe der Gl. (24a), (25a) erhält man aus (22), (23) für M folgenden Ausdruck:

$$26) \left\{ M = \frac{1}{e^2} [\Phi(z_2 - z_{0,2}) - \Phi(z_2 - z_{0,1}) - \Phi(z_1 - z_{0,2}) + \Phi(z_1 - z_{0,1})], \right.$$

mit

$$\begin{aligned} \Phi(z - z_0) = & \int dz \int dz_0 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\varrho} \right) + \frac{2}{ik} \frac{\partial}{\partial y} \iint \frac{dz dz_0}{\varrho} - \frac{2}{k^2 \varrho} \\ & + \frac{1}{\pi} \int_{i\varepsilon}^{2\pi+i\varepsilon} \frac{d\varphi}{\sin^2 \varphi} \int_0^\infty e^{\lambda [ix \cos \varphi + i(z-z_0) \sin \varphi - (y+\eta)]} \\ & \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{\lambda^2 - k^2} + \lambda} + \frac{1}{ik} \right) \frac{d\lambda}{\lambda} \\ & + \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty e^{\lambda [ix \cos \varphi + i(z-z_0) \sin \varphi - y]} \frac{\lambda d\lambda}{k^2 (\sqrt{\lambda^2 - k^2} - ik)} \\ & - \frac{2}{ik} \int_0^\eta \frac{dy_0}{\varrho} \\ & + \left[\frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty e^{\lambda [ix \cos \varphi + i(z-z_0) \sin \varphi - (y+y_0)]} \right. \\ & \left. \cdot \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2} + ik}{k^2 \lambda} d\lambda \right]_{y_0=0}^{y_0=\eta}. \end{aligned}$$

In diesem Ausdrucke haben die beiden letzten Doppelintegrale den gleichen Integranden; weiter ist

$$\int_{z_0}^z dz \int_{z_0}^{z_0} dz_0 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{\varrho} \right) = - (z - z_0) \log \frac{z - z_0 + r}{z - z_0 + \varrho} + r - \varrho,$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \int_{z_0}^z dz \int_{z_0}^{z_0} \frac{dz}{\varrho} = \frac{y + \eta}{z - z_0 + \varrho},$$

$$\int_0^\eta \frac{dy_0}{\varrho} = \log \frac{y + \eta + \varrho}{y + \varrho_0} \quad (r = \sqrt{x^2 + (y - \eta)^2} + (z - z_0)^2),$$

$$\varrho = \sqrt{x^2 + (y + \eta)^2 + (z - z_0)^2}, \quad \varrho_0 = \sqrt{x^2 + y^2 + (z - z_0)^2}$$

so daß sich nach elementaren Vereinfachungen ergibt

$$(27) \left\{ \begin{aligned} \Phi(z) &= z \log \frac{\varrho + z}{r + z} + r - \varrho + \frac{2}{ik} \frac{y + \eta}{\varrho + z} - \frac{2}{k^2 \varrho} \\ &+ \frac{1}{\pi} \int_{i\varepsilon}^{2\pi + i\varepsilon} \frac{d\varphi}{\sin^2 \varphi} \cdot \int_0^\infty e^{-\lambda u} (\sqrt{\lambda^2 - k^2} - \lambda + ik) \frac{d\lambda}{(-k^2)\lambda} \\ &- \frac{2}{ik} \log \frac{y + \eta + \varrho}{y + \varrho_0} + \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty e^{-\lambda u} \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2} + ik}{k^2 \lambda} d\lambda. \\ &(u = -ix \cos \varphi - iz \sin \varphi + y + \eta). \end{aligned} \right.$$

4. Zurückführung auf den Gegeninduktionskoeffizienten zweier einseitig unendlich langer Parallelleitungen

Die Gl. (26), (27) lösen formal die Aufgabe, den Gegeninduktionskoeffizienten zwischen einer ideal geerdeten Wechselstromleitung und einem ihr parallelen Leiterstücke zu bestimmen; im weiteren handelt es sich nur noch darum, die Doppelintegrale in (27) durch solche Näherungsausdrücke zu ersetzen, welche elementare Funktionen der Leitungsdaten sind. Diese Rechnung bringen wir in einem Anhang (II. Teil) und fassen hier nur für die einzelnen zu unterscheidenden Fälle die Ergebnisse zusammen. Wir gehen dabei aus von dem für $|z| \rightarrow \infty$ geltenden Näherungsausdrücke.

Nach Gl. (28') des II. Teils gilt, bis auf einen Fehler von der Größenordnung $1/z$,

$$(28) \quad \Phi(z) \approx -|z| M_\varepsilon, \quad \varepsilon = \frac{z}{|z|} = \pm 1, \quad |z| \rightarrow \infty,$$

wobei gesetzt ist

$$(29) \left\{ \begin{aligned} M_\varepsilon &= 2 \left[\frac{1-\varepsilon}{2} \log \sqrt{\frac{x^2 + (y+\eta)^2}{x^2 + (y-\eta)^2}} - \frac{\varepsilon}{\zeta_1} - \frac{1}{\zeta_2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\zeta_2} \int_0^\infty e^{-\lambda} \sqrt{\lambda^2 + \zeta_2^2} d\lambda \right], \\ \zeta_\varepsilon &= -ik(y + \eta + i\varepsilon x), \quad \varepsilon = \frac{z}{|z|}. \end{aligned} \right.$$

Mittels dieser Formeln bestimmen wir nun den Gegeninduktionskoeffizienten zwischen zwei Leitungen, die gemäß Fig. 4

1) Vgl. Anm. 1, S. 979.

zueinander liegen (d. h. die überragenden Teile a , b der induzierenden Leitung mögen sehr lang sein.)

Mit den Bezeichnungen von Fig. 4 ist in (26) zu setzen:

$$z_2 - z_{0,2} = -a, \quad z_2 - z_{0,1} = b + l, \quad z_1 - z_{0,2} = -(a + l), \\ z_1 - z_{0,1} = b,$$

daher:

$$M = \frac{1}{c^2} (\Phi(-a) - \Phi(b+l) - \Phi(-a-b) + \Phi(b)).$$

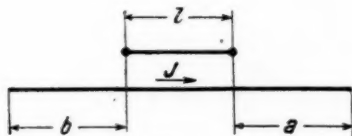


Fig. 4

Wendet man hierauf die asymptotische Formel (28) an, so folgt für $a \rightarrow \infty$, $b \rightarrow \infty$

$$M \rightarrow \frac{1}{c^2}$$

$$\cdot (-aM_{-1} + (b+l)M_1 + (a+l)M_{-1} - bM_1) = l \frac{1}{c^2} (M_1 + M_{-1}).$$

Die Größe

$$(30) \left\{ \begin{aligned} M(x, y, z) = M_1 + M_{-1} &= 2 \left(\log \sqrt{\frac{x^2 + (y+\eta)^2}{x^2 + (y-\eta)^2}} - \frac{1}{\zeta_1^2} - \frac{1}{\zeta_2^2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\zeta_1^2} \int_0^\infty e^{-\lambda} \sqrt{\lambda^2 + \zeta_1^2} d\lambda + \frac{1}{\zeta_2^2} \int_0^\infty e^{-\lambda} \sqrt{\lambda^2 + \zeta_2^2} d\lambda \right)^{1)} \end{aligned} \right.$$

ist daher (abgesehen von dem Faktor $1/c^2$) gleich dem Gegeninduktionskoeffizienten zwischen einer unendlich langen Leitung und einem ihr parallelen Leiterstück von der Länge 1, eine Formel, die schon aus der Theorie der Induktionswirkungen

1) Hätte unsere Theorie auch die längs des horizontalen Teils der induzierenden Leitung vorhandene Leitungsdämpfung berücksichtigt, so würde hier zu dem ersten Klammersummanden noch der Faktor

$$1 + \frac{\gamma^2 c^2}{\omega^2}$$

hinzutreten, mit γ als komplexem Dämpfungskoeffizienten; alle sonstigen Änderungen wären aber vernachlässigbar klein.

der unendlich langen Wechselstromleitung (Anm. 1, S. 965) bekannt ist.

Berechnet man in der eben durchgeführten Weise die Gegeninduktion zwischen zwei einseitig unendlich langen Lei-

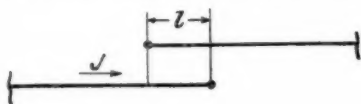


Fig. 5 a

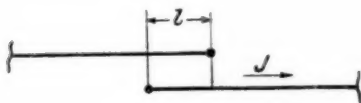


Fig. 5 b

tungen, die einander nur auf eine endliche Distanz l überlappen (Figg. 5a, b), so folgt für die Anordnung nach Fig. 5

$$M = \frac{1}{c^2} (l M_1 - \Phi(-l)),$$

und für die Anordnung nach Fig. 5b

$$M = \frac{1}{c^2} (l M_{-1} - \Phi(l)),$$

und daher, da beide Anordnungen das gleiche M erzeugen,

$$(31) \quad \Phi(l) - l M_{-1} = \Phi(-l) - l M_1, \quad l \geq 0.$$



Fig. 6

Weiter folgt für den Gegeninduktionskoeffizienten zweier einseitig ins Unendliche gehender Leitungen, die sich nicht überlappen (Fig. 6) und deren nahe Enden in der z -Richtung den Abstand l haben,

$$(32) \quad M = \frac{1}{c^2} (-\Phi(l) - l M_1) = \frac{1}{c^2} (-\Phi(-l) - l M_{-1}).$$

Es empfiehlt sich nun, an Stelle von $\Phi(z)$, welches keine unmittelbare physikalische Bedeutung hat, die letzte Größe ein-

zuführen, die, wie aus ihrer physikalischen Bedeutung hervorgeht, immer klein ist und zufolge (32) nicht vom Vorzeichen ihres Argumentes abhängt; wir setzen also

$$(33) \quad \Psi(|z|) = -\Phi(z) - |z| M_\varepsilon, \quad \varepsilon = \frac{z}{|z|} = \pm 1.$$

Bei der Einführung von (33) in Gl. (26) sind wieder die beiden Fälle sich überlappender bzw. nicht überlappender Leitungen gesondert zu betrachten und man erhält, mit (30),

$$(34) \quad \left\{ M = \frac{1}{c^2} \{ l M - [\Psi(|z_2 - z_{0,2}|) - \Psi(|z_2 - z_{0,1}|) - \Psi(|z_1 - z_{0,2}|) + \Psi(|z_1 - z_{0,1}|)] \} \right\},$$

wobei $l \geq 0$ die Länge des überlappten Stückes bezeichnet. Für die Funktion $\Psi(|z|)$ folgen dann aus den Formeln (29'), (33'), (34') des Anhanges die nachstehenden Entwicklungen, in denen nur die Glieder höchster Größenordnungen angeschrieben wurden:

$$(35) \quad \Psi(|z|) \approx \frac{1}{k^2 |z|} + \frac{y + 3\eta}{ik|z|} + \frac{y\eta}{|z|}, \quad \text{für } |z| \rightarrow \infty,$$

$$(36) \quad \left\{ \begin{aligned} \Psi(|z|) &\approx \frac{2}{r_0 + |z|} \left(\frac{|z|}{r_0 k^2} - \frac{y + \eta}{ik} + y\eta \right) \\ &+ \frac{2\eta}{ik r_0} (r_0 = \sqrt{x^2 + z^2}), \quad \text{für } |kx| \gg 1, \end{aligned} \right.$$

$$(37) \quad \left\{ \begin{aligned} \Psi(|z|) &\approx |z| \log \frac{-i\gamma k(r + |z|)}{2} - \frac{2}{ik} \log(-i\gamma k(\rho_0 + y)) \\ &+ (y + \eta) \log \frac{-i\gamma k(\rho + y + \eta)}{4}, \quad |kx| \ll 1, \quad |kz| \ll 1 \\ &(r = \sqrt{x^2 + (y - \eta)^2 + z^2}, \quad \rho = \sqrt{x^2 + (y + \eta)^2 + z^2}, \\ &\rho_0 = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \gamma = 1,7811 \dots) \end{aligned} \right.$$

Falls, wie stets in den Anwendungen, $\frac{y + \eta}{\sqrt{x^2 + z^2}} \ll 1$ ist, kann $\Psi(|z|)$ durch seinen Grenzwert für $y = \eta = 0$ ersetzt werden; die Rechnung (II. Teil, § 5, Gl. 42') gibt

$$(38) \quad \left\{ \begin{aligned} \Psi(|z|) &= \frac{2|z|}{k^2 r_0(r_0 + |z|)} - \frac{2}{ik} \int_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda} d\lambda}{\lambda^2} - 2|z| \int_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda} d\lambda}{(\lambda^2 + k^2 x^2)^{3/2}}, \\ &y = \eta = 0, \quad (r_0 = \sqrt{x^2 + z^2}), \end{aligned} \right.$$

und diese Formel ermöglicht, den Verlauf von $\Psi(|z|)$, abgesehen von der unmittelbaren Nachbarschaft der induzierenden Leitung, genau zu verfolgen. Reihenentwicklungen des letzten Ausdruckes sind in § 5 des II. Teiles enthalten.

5. Ein Beispiel

Als Anwendungsbeispiel für diese Formeln sei die Gegeninduktion zwischen zwei gleich langen, einander auf ihre ganze Länge parallel laufenden Leitungen (Fig. 7) berechnet.

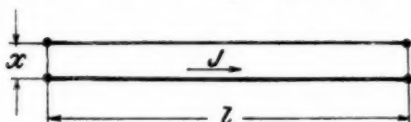


Fig. 7

Für den Gegeninduktionskoeffizienten folgt jetzt aus (34)

$$(39) \quad M = \frac{1}{c^2} \{ l M + 2 \Psi(l) - 2 \Psi(0) \}.$$

Die induzierende Leitung führe z. B. 50 periodigen Wechselstrom ($\omega = 314 \text{ sec}^{-1}$); setzt man weiter für σ den Wert der Leitfähigkeit des trockenen Erdbodens

$$\frac{\sigma}{c^2} = 5 \cdot 10^{-14} \text{ sec/cm}^{-2},$$

so folgt aus (2a):

$$k = e^{\frac{3ix}{4}} \cdot 1,41 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}, \quad |k| = 1,41 \text{ km}^{-1}.$$

Beide Leitungen mögen in der üblichen Höhe über dem Erdboden verlaufen und es sei z. B. $y = \eta = 6 \text{ m} = 0,006 \text{ km}$, so daß die Zahlen $|ky|$, $|k\eta|$ von der Größenordnung 0,01, also klein gegen 1 sind; die Leitungslänge l sei groß, d. h. $|kl| \gg 1$, und es sind nun noch bezüglich des Leitungsabstandes x zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem $|kx| \ll 1$, oder $\gg 1$ ist.

Liegen erstens beide Leitungen sehr nahe beieinander ($|kx| \ll 1$), so ist in (39) für $\Psi(0)$ die Formel (37) und für $\Psi(l)$ ($|kl| \gg 1$) die Formel (35) zu verwenden; man erhält näherungsweise ($\eta = y$):

$$(40) \left\{ \begin{aligned} M &= \frac{l}{c^2} \left[M(x, y, \eta) + \frac{2}{k^2 l^2} + \frac{4}{ikl} \log(-i\gamma k(\sqrt{x^2 + y^2} + y)) \right. \\ &\quad \left. - \frac{4y}{l} \log \frac{-i\gamma k(\sqrt{x^2 + 4y^2} + 2y)}{4} \right], \\ |kl| &\gg 1, \quad |kx| \ll 1, \quad |ky| = |k\eta| \ll 1, \end{aligned} \right.$$

und dieser Ausdruck zeigt, wie wenig bei großem l und kleinem x der Gegeninduktionskoeffizient pro Längeneinheit verschieden ist von $M(x, y, \eta)$, dem entsprechenden Koeffizienten, berechnet bei unendlich langer induzierender Leitung.

Ist zweitens $|kx| \gg 1$, so hat man für $\Psi(l)$ und $\Psi(0)$ entweder Gl. (36), oder auch, falls $\frac{y+\eta}{\sqrt{x^2+l^2}} \ll 1$, die Gl. (38) anzuwenden, und erhält beide Male übereinstimmend in erster Näherung

$$(41) \left\{ \begin{aligned} M &\approx \frac{l}{c^2} \left[M(x, y, \eta) + \frac{4}{k^2 \sqrt{l^2 + x^2} (l + \sqrt{l^2 + x^2})} \right], \quad |kl| \gg 1, \\ &\quad |kx| \gg 1, \\ &\quad \frac{y+\eta}{\sqrt{x^2+l^2}} \ll 1. \end{aligned} \right.$$

Für $\frac{y+\eta}{|x|} \ll 1$ darf in dem spezifischen Gegeninduktionskoeffizienten M ebenfalls $y = \eta = 0$ gesetzt werden, und aus Gl. (30) folgt dann nach einigen Umformungen

$$(42) \left\{ \begin{aligned} M(x, y, \eta) &\approx M(x, 0, 0) = -\frac{4}{k^2 x^2} + 2\pi i \frac{H_1^{(1)}(k|x|)}{k|x|} \\ &\approx -\frac{4}{k^2 x^2} \\ &\text{für } |kx| \gg 1, \quad \frac{y+\eta}{|x|} \ll 1, \end{aligned} \right.$$

und dies gibt, in (41) eingesetzt,

$$(43) \left\{ \begin{aligned} M &\approx \frac{l}{c^2} \cdot \frac{-4l}{k^2 x^2 \sqrt{l^2 + x^2}}, \quad |kl| \gg 1, \quad |kx| \gg 1, \\ &\quad \frac{y+\eta}{\sqrt{x^2+l^2}} \ll 1. \end{aligned} \right.$$

Aus dem Vergleich von (42) und (43) folgt nun: Der spezifische (d. h. auf die Längeneinheit der induzierten Leitung bezogene) Gegeninduktionskoeffizient der Anordnung nach Fig. 7 ist bei großem Leitungsabstand x in erster Näherung gleich $\frac{l}{\sqrt{l^2 + x^2}}$ mal dem für eine unendlich lange induzierende Leitung berechneten spezifischen Gegeninduktionskoeffizienten $M(x, y, \eta)$.

6. Weitere Gegeninduktionskoeffizienten

In gleicher Weise wie im Falle paralleler Leitungen kann auch die Gegeninduktion zwischen windschiefen Leitungen berechnet werden. Z. B. ergibt sich für den Gegeninduktionskoeffizienten zwischen der wie früher beidseitig geerdeten

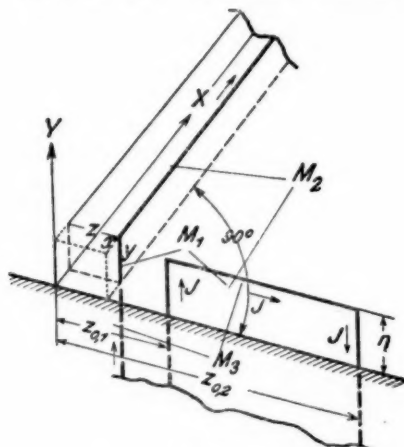


Fig. 8

Leitung nach Fig. 8 und einem vertikalen, bis zur Erde reichenden Luftdrahte von der Länge y und den Endpunktskoordinaten $(x, 0, z)$ und (x, y, z) :

$$(44a) \quad M_1 = \frac{1}{\rho^2} [F(z - z_{0,1}) - F(z - z_{0,2})].$$

Hierbei ist gesetzt

$$(44b) \quad \left\{ \begin{aligned} F(z) &= \int_0^\eta dy_0 \int_0^y dy \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\varrho} \right) - \frac{2}{ik} \int_0^y \frac{dy}{\varrho_0} \\ &= (y + \eta) \log \frac{\varrho + y + \eta}{\sqrt{x^2 + z^2}} + \frac{y - \eta}{2} \log \frac{r - y + \eta}{r + y - \eta} \\ &\quad - \frac{2}{ik} \log \frac{\varrho_0 + y}{\sqrt{x^2 + z^2}}, \\ (r &= \sqrt{x^2 + (y - y_0)^2 + z^2}, \quad \varrho = \sqrt{x^2 + (y + y_0)^2 + z^2}, \\ \varrho_0 &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}). \end{aligned} \right.$$

Ähnlich lautet der Gegeninduktionskoeffizient zwischen unserer induzierenden Leitung und einer zu ihrer Ebene senkrechten, im Punkte (x, y, z) beginnenden und ins Unendliche gehenden horizontalen Leitung (Fig. 8)

$$(45a) \quad M_2 = \frac{1}{c^2} [G(z - z_{0,1}) - G(z - z_{0,2})]$$

mit

$$(45b) \quad \left\{ \begin{aligned} G(z) = & -\frac{2}{k^2 q} - \frac{2}{i k} \int_0^{\eta} \frac{d y_0}{q} + I_v = -\frac{2}{k^2 q} \\ & - \frac{2}{i k} \log \frac{q + y + \eta}{q_0 + y} + I_v; \end{aligned} \right.$$

hierin ist wieder I_v durch (23'), (24') gegeben.

Schließlich kann man, um einen Anhaltspunkt für die Wirkung der Erdung der induzierten Leitung zu gewinnen, auch formal den Gegeninduktionskoeffizienten zwischen unserer Primärleitung und einem vertikal ins Erdinnere [von (x, y, z) nach $(x, -\infty, z)$ führenden] Drahte (Fig. 8) bestimmen. Mittels der Formeln für das Erdfeld vertikalachsiger Dipole und der hier nicht aufgeführten Formeln für das Erdfeld horizontalachsiger Luftdipole¹⁾ ergibt sich für diesen Koeffizienten [vgl. auch Gl. (46'')]

$$(46a) \quad M_3 = \frac{1}{c^2} [H(z - z_{0,1}) - H(z - z_{0,2})]$$

mit

$$(46b) \quad H(z) = -\frac{2}{i k} \int_{-i k r_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda} d \lambda}{\lambda}, \quad r = \sqrt{x^2 + z^2}.$$

Um nun den Gegeninduktionskoeffizienten zwischen zwei ideal geerdeten Parallelleitungen zu erhalten, hätte man in (26) $\Phi(z)$ zu ersetzen durch $\Phi(z) + F(z) + H(z)$; das so gewonnene M , welches, wie schon aus allgemeinen Sätzen hervorgeht, symmetrisch in y und η ist, weicht zahlenmäßig nur unwesentlich ab von (26), (27).

Für den Übergang zu dem praktischen Maßsystem ist zu bemerken: Werden in unseren Formeln, nach Streichung des Faktors $1/c^2$, die Koordinaten x, y, η, z in km und k (wie im vorigen Paragraphen) in km eingesetzt, so ergibt sich M in 10^{-4} Henry bzw. der spezifische Koeffizient M in 10^{-4} Henry/km.

1) Gl. (30), (30a) der in Anm. 1, S. 969 zitierten Arbeit.

II. Teil

Berechnung von $\Phi(x)$ [Gl. (27)] und $\Psi(x)$ [Gl. (33)]

1. Das Integral

$$(1') \quad I_h = \frac{2}{ik} \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{i\varepsilon}^{2\pi+i\varepsilon} \frac{d\varphi}{\sin^2 \varphi} \int_0^\infty e^{-\lambda u} \left(\frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2} - \lambda}{ik} + 1 \right) \frac{d\lambda}{\lambda},$$

(herrührend von dem horizontalen Teile der induzierenden Wechselstromleitung)

mit

$$(2') \quad u = y + \eta - ix \cos \varphi - iz \sin \varphi.$$

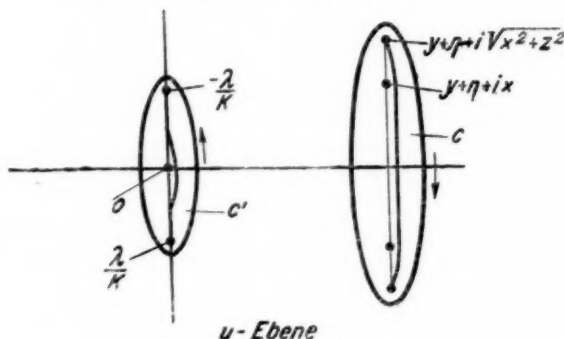


Fig. 9

Nach Anm. 1, S. 976 ist der Realteil von u positiv, d. h.

$$-\left(\frac{\pi}{2} - \delta\right) \leq \arg u \leq \frac{\pi}{2} - \delta, \quad \delta > 0;$$

wenn φ von $i\varepsilon$ nach $2\pi + i\varepsilon$ geht, durchläuft also u in der komplexen u -Ebene eine *rechts* von der imaginären Achse gelegene Ellipse C (Fig. 9), und zwar in negativem Sinne. Anstatt φ soll als Integrationsvariable u und als Weg C eingeführt, zuvor aber das Integral mittels partieller Integration vereinfacht werden.

Das innere Integral von (1') wird, mit λu als neuer Integrationsvariabler, zu

$$(3') \quad \int_0^\infty e^{-\lambda} \left(\frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2} - \lambda}{ik u} + 1 \right) \frac{d\lambda}{\lambda}.$$

In diesem Integrale ist die Lage der Verzweigungspunkte sowie der Integrationsweg noch von u abhängig: man macht sich aber leicht klar, daß jeder Strahl innerhalb des von den beiden Grenzlagen des Verzweigungsschnittes $\overline{ku}, -\overline{ku}$ gebildeten kleinen Winkels als Integrationsweg, gültig für alle u , genommen werden darf, z. B. also die Halbierende dieses Winkels, der Strahl

$$\lambda = |\lambda| e^{i \arctan k - \frac{i\pi}{2}} = |\lambda| e^{\frac{i\pi}{4}}.$$

Aus (1') wird so, unter Vertauschung der Integrationsfolge:

$$(4') \quad I_h = \frac{2}{ik} \int_0^{\infty e^{\frac{i\pi}{4}}} \frac{e^{-\lambda} d\lambda}{\lambda} \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{i\pi}^{2\pi+i\pi} \frac{d\varphi}{\sin^2 \varphi} \left(\frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2} - \lambda}{ik u} + 1 \right),$$

und durch partielle Integration $\left(\frac{d\varphi}{\sin^2 \varphi} = -d \operatorname{ctg} \varphi \right)$:

$$I_h = \frac{2}{ik} \left(\int_0^{\infty e^{\frac{i\pi}{4}}} \frac{e^{-\lambda} d\lambda}{\lambda} \cdot \frac{1}{2\pi ik} \int_C \operatorname{ctg} \varphi \cdot \frac{-\lambda^2 du}{u^2 \sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}} \right. \\ \left. - \frac{1}{2\pi ik} \int_C \operatorname{ctg} \varphi d \left(\frac{1}{u} \right) \right).$$

Hier integrieren wir im ersten Summanden partiell nach λ :

$$\iint = \frac{1}{2\pi ik} \int_C \frac{\operatorname{ctg} \varphi du}{u^2} \int_0^{\infty e^{\frac{i\pi}{4}}} (-e^{-\lambda}) d(\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}) \\ = \int_0^{\infty e^{\frac{i\pi}{4}}} e^{-\lambda} d\lambda \cdot \frac{1}{2\pi} \int_C \operatorname{ctg} \varphi \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}}{-ik u^2} du - \frac{1}{2\pi} \int_C \frac{du \operatorname{ctg} \varphi}{u}.$$

Für den Ausdruck (4') oder (1') folgt daher:

$$(5') \quad \left\{ I_h = \frac{2}{ik} \left[\int_0^{\infty e^{\frac{i\pi}{4}}} e^{-\lambda} d\lambda \cdot \frac{1}{2\pi} \int_C \operatorname{ctg} \varphi \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}}{-ik u^2} du \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1}{2\pi} \int_C \operatorname{ctg} \varphi \frac{du}{u} - \frac{1}{2\pi ik} \int_C \operatorname{ctg} \varphi d \left(\frac{1}{u} \right) \right] \right\}.$$

Hierin kann, nach (2'), das dritte Glied durch Differentiation des zweiten Gliedes nach y erhalten werden:

$$(6') \quad \frac{1}{2\pi} \int_C \operatorname{ctg} \varphi d\left(\frac{1}{u}\right) = -\frac{1}{2\pi} \int_C \operatorname{ctg} \varphi \frac{du}{u^2} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{1}{2\pi} \int_C \operatorname{ctg} \varphi \frac{du}{u}.$$

Weiter folgt aus (2')

$$(7') \quad \operatorname{ctg} \varphi = \frac{-i(u-y-\eta) \sqrt{x^2 + \eta^2 + (u-y-\eta)^2} - x\eta}{x^2 + (u-y-\eta)^2},$$

und es wird nach dem Cauchyschen Satze

$$(8') \quad \begin{cases} \frac{1}{2\pi} \int_C \operatorname{ctg} \varphi \frac{du}{u} = \frac{1}{2\pi} \cdot 2\pi i (\operatorname{ctg} \varphi \Big|_{u=0} - \operatorname{ctg} \varphi \Big|_{u=\infty}) \\ \quad = \frac{-ix\eta + (y+\eta)\varrho}{x^2 + (y+\eta)^2} - 1. \end{cases}$$

Mit (6'), (8') wird dann der Ausdruck (5') zu

$$(9') \quad \begin{cases} I_\lambda = \frac{2}{ik} \left[\int_0^{\infty e^{\frac{i\pi}{4}}} e^{-\lambda} d\lambda \cdot \frac{1}{2\pi} \int_C \operatorname{ctg} \varphi \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}}{-ik u^2} du + 1 \right. \\ \quad \left. - \left(1 + \frac{1}{2ik} \frac{\partial}{\partial y} \right) \frac{-ix\eta + (y+\eta)\varrho}{x^2 + (y+\eta)^2} \right]. \end{cases}$$

Es handelt sich jetzt nur noch darum, das Doppelintegral in (9') für die verschiedenen Werte der Koordinaten x, y, η, z näherungsweise zu entwickeln und zwar kommen folgende Fälle in Betracht:

$$\begin{aligned} \alpha) \quad & |kz| \geq 1, & |kx| \leq 1, & |k(y+\eta)| \leq 1, \\ \beta) \quad & |kx| \geq 1, & |k(y+\eta)| \leq 1, & |kz| \text{ beliebig,} \\ \gamma) \quad & |kx| \leq 1, & |k(y+\eta)| \leq 1, & |kz| \leq 1; \end{aligned}$$

für die ersten beiden Fälle werden semikonvergente Reihen, für den 3. Fall der Anfang einer konvergenten Entwicklung gegeben.

Das innere Integral von (9') geht mit (7') über in

$$(10') \quad \frac{1}{2\pi} \int_C \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}}{-ik u^2} \cdot \frac{-i(u-y-\eta) \sqrt{x^2 + \eta^2 + (u-y-\eta)^2} - x\eta}{x^2 + (u-y-\eta)^2} du;$$

dies ist ein vollständiges elliptisches Integral, dessen Integrand außer den vier Verzweigungspunkten $\left(\pm \frac{\lambda}{k}, y+\eta \pm \sqrt{x^2 + \eta^2}\right)$ 3 Pole $(0, y+\eta \pm ix)$ besitzt. Die Quadratwurzeln sind mit

solchen Vorzeichen zu nehmen, daß sie für $u \rightarrow \infty$ gleich $-iku$, bzw. gleich u werden; hieraus folgt u. a., daß die Quadratwurzel $\sqrt{x^2 + z^2 + (u - y - \eta)^2}$ auf der linken Ellipsenhälfte für $u - y - \eta \approx 0$ gleich $-\sqrt{x^2 + z^2}$ wird. Um nun die Entwicklung von (10') für $|z| \rightarrow \infty$, bei endlichem x und $y + \eta$ vorzubereiten, verzerren wir den (negativ durchlaufenen) Weg C in einen positiv zu nehmenden Umlauf C' um den Verzweigungsschnitt

$-\frac{\lambda}{k}, \frac{\lambda}{k}$ (als Schnitt darf wegen unserer Wahl $\arccos \lambda = \frac{\pi}{4}$ ein Stück der imaginären u -Achse genommen werden) nebst dem Residuum im Punkte $u = \infty$. Das letztere ist (vgl. (8')) gleich $\frac{1}{2\pi} \cdot (-2\pi i)(-i) = -1$, und daher

$$(11') \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_C &= -1 + \frac{1}{2\pi} \int_{C'} \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}}{-i k u^2} \\ &\quad \cdot \frac{-i(u - y - \eta) \sqrt{x^2 + z^2 + (u - y - \eta)^2} - xz}{x^2 + (u - y - \eta)^2} du. \end{aligned} \right.$$

a) Längs der mit den Koordinaten $x, z, y + \eta$ nicht mehr variierenden Kurve C' darf nun der letzte Integrand z. B. für großes $|z|$ in eine Taylorreihe entwickelt und sodann gliedweise integriert werden. Mit der Bezeichnung

$$(12') \quad \frac{z}{|z|} = \varepsilon \quad (\varepsilon = \pm 1)$$

erhält man

$$\begin{aligned} \sqrt{x^2 + z^2 + (u - y - \eta)^2} &= -|z| \sum_{v=0}^{\infty} \binom{\frac{1}{2}}{v} \frac{(x^2 + (u - y - \eta)^2)^v}{x^{2v}}, \\ \frac{-i(u - y - \eta) \sqrt{x^2 + z^2 + (u - y - \eta)^2} - xz}{x^2 + (u - y - \eta)^2} &= \\ &= \frac{i|x|}{u - y - \eta - i\varepsilon x} - \frac{i}{|x|} \sum_{v=1}^{\infty} \binom{\frac{1}{2}}{v} \frac{(u - y - \eta)(x^2 + (u - y - \eta)^2)^{v-1}}{x^{2v-2}} \end{aligned}$$

und kann die Integrale über die einzelnen Glieder dieser Reihe mittels des Residuumsatzes sogleich anschreiben (das erste als negatives Residuum in $u = y + \eta + i\varepsilon x$, die übrigen als Residuen in $u = \infty$):

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2\pi} \int_C -1 + \frac{1}{2\pi} \int_{C'} -1 + \frac{-2\pi i}{2\pi} i |z| \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2(y + \eta + i\epsilon x)^2}}{-ik(y + \eta + i\epsilon x)^2} \\
 & + \frac{2\pi i}{2\pi} \cdot \frac{-i}{|z|} \cdot \frac{-y - \eta}{2} + \frac{y + \eta}{8|z|^3} \left[x^2 + (y + \eta)^2 - \frac{3\lambda^2}{2k^2} \right] + \dots, \\
 (13') \quad & \left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{2\pi} \int_C -1 + |z| \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2(y + \eta + i\epsilon x)^2}}{-ik(y + \eta + i\epsilon x)^2} \\ & - \frac{1}{|z|} \cdot \frac{y + \eta}{2} + \frac{y + \eta}{8|z|^3} \left[x^2 + (y + \eta)^2 - \frac{3\lambda^2}{2k^2} \right] + \dots \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

Die asymptotische Entwicklung des Doppelintegrals

$$\int_0^{\infty e^{\frac{i\pi}{4}}} e^{-\lambda} d\lambda \cdot \frac{1}{2\pi} \int_C$$

in (9') erhält man nun, wie mittels elementarer Abschätzungen gezeigt werden kann, dadurch, daß man an der letzten (konvergenten) Reihe (13) gliedweise die Operation $\int_0^{\infty} e^{-\lambda} \dots d\lambda$ ausübt.

So ergibt sich (man darf jetzt wieder ∞ als obere Grenze nehmen):

$$(14') \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{2}{ik} \int_0^{\infty} e^{-\lambda} d\lambda \cdot \frac{1}{2\pi} \int_C \operatorname{ctg} \varphi \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}}{-ik u^2} du \\ & \sim 2|z| \int_0^{\infty} e^{-\lambda} \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2(y + \eta + i\epsilon x)^2}}{k^2(y + \eta + i\epsilon x)^2} d\lambda \\ & - \frac{2}{ik} - \frac{y + \eta}{ik|z|} + \frac{y + \eta}{4ik|z|^3} \left[x^2 + (y + \eta)^2 - \frac{3}{k^2} \right] + \dots \end{aligned} \right.$$

Das erste, ausschlaggebende Glied dieser Entwicklung wurde (mit anderem Vorzeichen und in der Schreibweise

$$- \frac{1}{k^2} \int_{-\infty}^0 e^{s(ix - y - \eta)} \sqrt{s^2 - k^2} ds$$

schon in der ersten in Anm. 1, S. 965 genannten Arbeit (insbesondere § 4) behandelt. Mit

$$(15') \quad \zeta_s = -ik(y + \eta + i\epsilon x)$$

ergab sich dort

$$(16') \quad \left\{ \begin{aligned} - \int_0^{\infty} e^{-\lambda} \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2(y + \eta + i s x)^2}}{k^2(y + \eta + i s x)^2} d\lambda &= \frac{1}{\zeta_e^2} \int_0^{\infty} e^{-\lambda} \sqrt{\lambda^2 + \zeta_e^2} d\lambda \\ &= \frac{1}{\zeta_e} + \frac{i\pi}{2\zeta_e} (H_1^{(1)}(\zeta) - G_1(\zeta_e)) . \end{aligned} \right.$$

Hierin ist $H_1^{(1)}(\zeta)$ der Hauptzweig der Hankelschen Funktion erster Art vom Index 1; $G_1(\zeta)$ ist eine den Besselschen Funktionen verwandte ganze transzendente Funktion mit der Integraldarstellung

$$(17') \quad G_1(\zeta) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^0 e^{-i\zeta \sin \tau} e^{i\tau} d\tau ,$$

der konvergenten Entwicklung

$$(18') \quad G_1(\zeta) = J_1(\zeta) + \frac{4}{i\pi} \left[\frac{1}{2} + \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^s \frac{s!(s+1)!}{(2s)!(2s+2)!} (2\zeta)^{2s} \right]$$

($J_1(\zeta)$ = Besselsche Funktion erster Art vom Index 1)

und der asymptotischen Entwicklung

$$(19') \quad \left\{ \begin{aligned} G_1(\zeta) &\sim \frac{2}{i\pi} \sum_{\nu=1}^{\infty} (-1)^{\nu} \frac{(2\nu-2)!(2\nu)!}{(\nu-1)!\nu!} 2^{-2\nu+1} \zeta^{-2\nu} , \\ |\zeta| \rightarrow \infty, \quad -\frac{\pi}{2} &\leq \arg \zeta \leq \frac{\pi}{2} . \end{aligned} \right.$$

Die rechte Seite von (19') stellt auch die asymptotische Entwicklung von $G_1(\zeta) - H_1^{(1)}(\zeta)$ im Bereiche $-\pi \leq \arg \zeta \leq \pi$ dar.

$\beta)$ Für den Fall, daß der Horizontalabstand x der beiden Leitungen sehr groß ist, gelangt man zu einer asymptotischen Formel dadurch, daß man die Integranden von (11'), so wie früher nach großem $|z|$, jetzt nach großem $|x|$ entwickelt, und hierbei $x/z = \text{const.}$, $y + \eta = \text{const.}$ voraussetzt; den entwickelten Integranden hat man wieder gliedweise nach u zu integrieren und auf die so entstehende Reihe gliedweise die

Operation $\int_0^{\infty} e^{-\lambda} \dots d\lambda$ auszuüben. Für das Doppelintegral in (9')

ergibt sich auf diesem Wege:

$$(20') \quad \left\{ \begin{aligned} & \int_0^{\infty} e^{-\lambda} d\lambda \frac{1}{2\pi} \int_C \operatorname{ctg} \varphi \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}}{-ik u^2} du \sim -1 - \frac{i\lambda}{x} \\ & + \frac{(y + \eta) \sqrt{x^2 + \eta^2}}{x^2} + \frac{i\eta}{x^2} \left((y + \eta)^2 - \frac{1}{k^2} \right) \\ & - (y + \eta) \frac{2x^2 + x^2}{2x^2 \sqrt{x^2 + \eta^2}} \left((y + \eta)^2 - \frac{3}{k^2} \right) + \dots \\ & \text{für } |kx| \geq 1. \end{aligned} \right.$$

$\gamma)$ Um schließlich I_h auch für kleines $|kx|$ und $|kz|$ zu entwickeln, vertauschen wir in dem ersten Gliede von (9') die Reihenfolge der Integrationen, wobei wir uns statt u wieder q als Integrationsvariable denken, und erhalten mittels der Formel (16'):

$$(21') \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{2}{ik} \cdot \frac{1}{2\pi} \int_C \operatorname{ctg} \varphi du \int_0^{\infty} e^{-\lambda} \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}}{-ik u^2} d\lambda \\ & = -2 \cdot \frac{1}{2\pi} \int_{i\epsilon}^{2\pi+i\epsilon} \operatorname{ctg} \varphi \frac{\partial u}{\partial q} d\varphi \\ & \cdot \left[\frac{1}{-iku} + \frac{i\pi}{2(-iku)} (H_1^{(1)}(-iku) - G_1(-iku)) \right]. \end{aligned} \right.$$

Hier kann der Klammerausdruck mittels der bekannten Reihenentwicklung von $H_1^{(1)}$ und der in (18') angeführten Entwicklung von G_1 als eine nach u^r und $u^r \log u$ fortschreitende Reihe geschrieben und auf diese gliedweise die Operation $\int_{i\epsilon}^{2\pi+i\epsilon} \operatorname{ctg} \varphi \dots du$ angewandt werden. So ergibt sich unter Vernachlässigung der in den Koordinaten kubischen Glieder:

$$(22') \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{2}{ik} \cdot \frac{1}{i\pi} \int_C \operatorname{ctg} \varphi du \int_0^{\infty} e^{-\lambda} \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}}{-ik u^2} d\lambda \\ & = \frac{2}{k^2} \frac{1}{2\pi} \int_C \operatorname{ctg} \varphi \frac{du}{u^3} + \varrho - (y + \eta) + z \log \frac{y + \eta + iz}{\varrho + z} \\ & \quad + \frac{ik}{3} (x^2 + 2ixz - z^2), \end{aligned} \right.$$

und hier ist der erste Summand schon früher durch (6') und (8') berechnet worden.

2. Das Integral

$$(23') \quad I_v = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty e^{-\lambda u} \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2} + ik}{k^2 \lambda} d\lambda$$

(herrührend von den vertikalen Teilen der induzierenden Wechselstromleitung).

Für dieses Integral, welches in der gleichen Weise zu behandeln ist, wie I_h , ergibt sich

$$(24') \quad \left\{ \begin{aligned} I_v &\sim -\frac{y+\eta}{ik^2|x|^3}, & |kz| &\gg 1, \\ &\sim -\frac{y+\eta}{ik^2(x^2+z^2)^{3/2}}, & |kx| &\gg 1, \\ &\approx -\frac{2}{ik} + \frac{2}{k^2\rho} + \frac{2}{ik} \log(-i\gamma k(\rho+y+\eta)) \\ &\quad - (y+\eta) \log \frac{-i\gamma k(\rho+y+\eta)}{4} + \rho + \frac{y+\eta}{2} \\ &\quad - \frac{ik}{3} \cdot \left[(y+\eta)^2 - \frac{x^2+z^2}{2} \right], & |kx| &\ll 1, \quad |kz| \ll 1, \\ & & \gamma &= 1,7811 \dots \end{aligned} \right.$$

3. Entwicklung von $\Phi(x)$ für $|x| \rightarrow \infty$

Aus (27), (9'), (23') folgt

$$(25') \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi(z) &= z \log \frac{\rho+x}{r+x} + (r-\rho) + \frac{2}{ik} \cdot \frac{y+\eta}{\rho+x} - \frac{2}{k^2\rho} \\ &\quad + \frac{2}{ik} \cdot \left[1 - \left(1 + \frac{1}{ik} \frac{\partial}{\partial y} \right) \frac{(y+\eta)\rho - ixz}{x^2 + (y+\eta)^2} \right] \\ &\quad + \frac{2}{ik} \int_0^\infty e^{-\lambda} d\lambda \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \text{ctg } \varphi \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}}{-ik u^2} du \\ &\quad - \frac{2}{ik} \log \frac{\rho+y+\eta}{\rho_0+y} + I_v. \end{aligned} \right.$$

Die Summe der ersten fünf Glieder dieses Ausdruckes (wir formen so um:

$$(26') \quad \frac{(y+\eta)\rho - ixz}{x^2 + (y+\eta)^2} = \frac{(y+\eta)\rho - ixz}{\rho^2 - z^2} = \frac{y+\eta}{\rho \pm z} \pm \frac{z}{y+\eta \pm iz}$$

wird für $|z| \rightarrow \infty$ bei Verwendung der Bezeichnungen (12') und (15') näherungsweise gleich

$$(27') \quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{1-s}{2} 2|z| \log \sqrt{\frac{x^2 + (y-\eta)^2}{x^2 + (y+\eta)^2}} + \frac{2x}{z_1} + \frac{2|x|}{z_2^2} + \frac{2}{ik} - \frac{1}{k^2|x|} \\ &\quad - \frac{y\eta}{|x|} + \frac{y\eta(x^2+y^2+\eta^2)}{4|x|^3} + \frac{3x^2 + (y+\eta)^2}{4k^2|x|^3}, \quad |z| \rightarrow \infty \end{aligned} \right.$$

und das vorletzte Glied gleich

$$(28') \left\{ -\frac{2}{ik} \log \frac{\varrho + y + \eta}{\varrho + y} \approx \frac{2}{ik} \left(\frac{-\eta}{|x|} + \frac{\eta x^2}{2|x|^3} + \frac{(y + \eta)^3 - y^3}{6|x|^3} \right), \right. \\ \left. |z| \rightarrow \infty. \right.$$

Addiert man nun gemäß (25') die Ausdrücke (27'), (14'), (28') und die erste Entwicklung (24'), so folgt

$$(29') \left\{ \begin{aligned} \Phi(z) &\sim 2|z| \left\{ \frac{1-\varepsilon}{2} \log \sqrt{\frac{x^2 + (y-\eta)^2}{x^2 + (y+\eta)^2}} + \frac{\varepsilon}{\zeta_1} + \frac{1}{\zeta_e} \right. \\ &\quad - \frac{1}{\zeta_e^2} \int_0^\infty e^{-\lambda} \sqrt{\lambda^2 + \zeta_e^2} d\lambda \left. \right\} - \frac{1}{k^2|x|} - \frac{y+3\eta}{ik|x|} - \frac{y\eta}{|x|} \\ &\quad + \frac{7(y+\eta)}{4ik^3|x|^3} + \frac{3x^3 + (y+\eta)^2}{4k^3|x|^3} \\ &\quad + \frac{7(y+\eta)^3 - 4y^3 + 3x^2(y+5\eta)}{12ik|x|^3} + \frac{y\eta(x^3 + y^2 + \eta^2)}{4|x|^3}, \end{aligned} \right. \\ |z| \rightarrow \infty.$$

4. Entwicklung von $\Psi(|x|)$ für $|kx| \gg 1$, sowie für $|kx| \ll 1$, $|kx| \ll 1$.

Die Funktion $\Psi(|z|)$ ist (vgl. Gleichung (29) und (33)) definiert durch

$$(30') \left\{ \begin{aligned} \Psi(|z|) &= -\Phi(z) + z \lim_{|z| \rightarrow \infty} \frac{\Phi(z)}{z} \\ &= -\Phi(z) + 2|z| \left\{ \frac{1-\varepsilon}{2} \log \sqrt{\frac{x^2 + (y-\eta)^2}{x^2 + (y+\eta)^2}} + \frac{\varepsilon}{\zeta_1} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{\zeta_e} - \frac{1}{\zeta_e^2} \int_0^\infty e^{-\lambda} \sqrt{\lambda^2 + \zeta_e^2} d\lambda \right\}. \end{aligned} \right.$$

Für den Klammerausdruck folgt mit (15'), (16'), (18'), (19') und mit der Entwicklung für $H_1^{(1)}(\zeta)$:

$$(31') \left\{ \begin{aligned} &\frac{1-\varepsilon}{2} \log \sqrt{\frac{x^2 + (y-\eta)^2}{x^2 + (y+\eta)^2}} + \frac{\varepsilon}{\zeta_1} + \frac{1}{\zeta_e} \\ &- \frac{1}{\zeta_e^2} \int_0^\infty e^{-\lambda} \sqrt{\lambda^2 + \zeta_e^2} d\lambda \sim (1-\varepsilon) \left(-\frac{y\eta}{x^2} + \frac{y\eta(y^2 + \eta^2)}{x^4} \right) \\ &+ \frac{\varepsilon}{\zeta_1} + \frac{1}{\zeta_e^2} - \frac{1}{\zeta_e} - \frac{1}{\zeta_e^3}, \end{aligned} \right. \quad \text{für } |x| \rightarrow \infty,$$

$$(32') \left\{ \begin{aligned} &\approx \frac{1-\varepsilon}{2} \log \sqrt{\frac{x^2 + (y-\eta)^2}{x^2 + (y+\eta)^2}} + \frac{\varepsilon}{\zeta_1} + \frac{1}{2} \log \frac{\gamma \zeta_e}{2} - \frac{1}{4} - \frac{\zeta_e}{3}, \\ &\quad \text{für } |kx| \ll 1, \quad |k(y+\eta)| \ll 1. \end{aligned} \right.$$

Aus (30'), (31'), (25'), (20'), (24') folgt schließlich

$$(33') \left\{ \begin{aligned} \Psi(|z|) &\sim \frac{2}{r_0 + |z|} \left\{ \frac{|z|}{r_0 k^2} - \frac{y + \eta}{ik} + y\eta \right\} + \frac{2\eta}{ik r_0} \\ &+ \frac{1}{r_0(r_0 + |z|)^2} \left\{ \frac{y + \eta}{ik} \left(-\frac{3}{k^2} + (y + \eta)^2 \right) + \frac{3(y + \eta)^2}{k^2} \right. \\ &\left. - y\eta(y + \eta)^2 \right\} - \frac{(y + \eta)^2 - y^3}{3ik r_0^3} + \frac{y + \eta}{ik^3 r_0^3} - \frac{(y + \eta)^2}{k^3 r_0^3}, \\ &(r_0 = \sqrt{x^2 + z^2}), \quad |kx| \gg 1, \end{aligned} \right.$$

und aus (30'), (32'), (25'), (22'), (24')

$$(34') \left\{ \begin{aligned} \Psi(|z|) &= |z| \log \frac{-i\gamma k(r + |z|)}{2} \\ &- \frac{2}{ik} \log(-i\gamma k(\varrho_0 + y)) + (y + \eta) \log \frac{-i\gamma k(\varrho + y + \eta)}{4} \\ &- r - \varrho + \frac{y + \eta - |z|}{2} \\ &+ \frac{ik}{3} \left(\frac{x^2 - 3z^2}{2} + 2|z|(y + \eta) + (y + \eta)^2 \right), \\ &|kx| \ll 1, \quad |kz| \ll 1. \\ &(\varrho_0 = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}, \quad \gamma = 1,7811 \dots) \end{aligned} \right.$$

5. Berechnung von $\Phi(z)$ und $\Psi(|z|)$ für $y + \eta = 0$

Die beiden Doppelintegrale in $\Phi(z)$ [Gleichung (25')] können nach $(y + \eta)$ in Taylorreihen entwickelt werden, sobald

$$\frac{y + \eta}{\sqrt{x^2 + z^2}} < 1 \text{ ist.}$$

Von der zugehörigen, sehr gut konvergierenden Entwicklung von $\Phi(z)$ benutzen wir nur das Anfangsglied, d. h. wir setzen in (25')

$$y = \eta = 0$$

und erhalten

$$(35') \left\{ \begin{aligned} \Phi(z) &= \frac{2}{ik} + \frac{2z}{kx} + \frac{2r_0}{k^2 x^2} - \frac{2}{k^3 r_0} \\ &+ \frac{2}{ik} \left[\int_0^{\infty} e^{-\lambda} d\lambda \frac{1}{2\pi} \int_0^{\frac{i\pi}{4}} \operatorname{ctg} \varphi \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}}{-ik u^2} du \right]_{y+\eta=0} \\ &+ I_v \Big|_{y+\eta=0}, \quad (r_0 = \sqrt{x^2 + z^2}), \quad y + \eta = 0. \end{aligned} \right.$$

Hier sind beim inneren Integral des vorletzten Summanden, dem Integral (11'), für den Grenzübergang $y + \eta \rightarrow 0$ je nach der Größe von $|\lambda|$ drei Fälle zu unterscheiden, deren Einzelheiten wir übergehen; man erhält

$$(36') \left\{ \begin{aligned} & \lim_{y+\eta=0} \frac{1}{2\pi} \int_C \operatorname{ctg} \varphi \frac{\sqrt{\lambda^2 + k^2 u^2}}{-ik u^2} du \\ & = -1 + \frac{\lambda \sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2}}{ik x^2}, \quad 0 \leq \frac{i\lambda}{k} \leq |x| \\ & \quad (\sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2} \approx kx, \quad \text{für } \lambda \approx 0) \\ & = -1 + \frac{|\lambda| \sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2}}{ik x^2}, \quad |x| \leq \frac{i\lambda}{k} \leq r_0 = \sqrt{x^2 + z^2} \\ & \quad (\sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2} \approx \lambda \text{ für } |\lambda| \rightarrow \infty) \\ & = \frac{i r_0}{ik x^2}, \quad r_0 \leq \frac{i\lambda}{k} < \infty; \end{aligned} \right.$$

und hieraus

$$(37') \left\{ \begin{aligned} & \lim_{y+\eta=0} \frac{2}{ik} \int_0^\infty e^{-i\lambda} d\lambda \frac{1}{2\pi} \int_C \operatorname{ctg} \varphi \frac{\sqrt{\lambda^2 - k^2 u^2}}{-ik u^2} du \\ & = \frac{2}{ik} \left[-1 + e^{ikr_0} \left(\frac{r_0}{ikx^2} - \frac{z^2}{x^2} \right) \right. \\ & \quad + \frac{z}{ikx^2} \int_0^{-ik|x|} e^{-i\lambda} \sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2} d\lambda \\ & \quad \left. + \frac{|x|}{ikx^2} \int_{-ik|x|}^{-ikr_0} e^{-i\lambda} \sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2} d\lambda \right]. \end{aligned} \right.$$

Aus dem Integral I_c (23') wird beim Grenzübergang $y + \eta = 0$ nach einigen Umformungen:

$$(38') \quad \lim_{y+\eta=0} I_c = \frac{2}{ik} \int_{-ikr_0}^\infty \frac{e^{-i\lambda} d\lambda}{\lambda^2}.$$

Aus (35'), (37'), (38') folgt

$$(39) \left\{ \begin{aligned} \Phi(z) &= \frac{2z}{xk} + \frac{2r_0}{k^2 x^2} - \frac{2}{k^2 r_0} \\ &+ \frac{2}{ik} \int_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda}}{\lambda^2} d\lambda - \frac{2r_0 e^{ikr_0}}{k^2 x^2} - \frac{2z^2 e^{ikr_0}}{ik x^2} \\ &- \frac{2}{k^2 x^2} \left[z \int_0^{-ik|x|} e^{-\lambda} \sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2} d\lambda \right. \\ &\left. + |z| \cdot \int_{-ik|x|}^{-ikr_0} e^{-\lambda} \sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2} d\lambda \right], \quad y + \eta = 0 \end{aligned} \right.$$

$$(40) \left\{ \begin{aligned} \lim_{|x| \rightarrow \infty} \frac{\Phi(x)}{|x|} &= \frac{2\varepsilon}{kx} + \frac{2}{k^2 x^2} - \frac{2\varepsilon}{k^2 x^2} \int_0^{-ik|x|} e^{-\lambda} \sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2} d\lambda \\ &- \frac{2}{k^2 x^2} \int_{-ik|x|}^{\infty} e^{-\lambda} \sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2} d\lambda, \quad \varepsilon = \frac{x}{|x|} \end{aligned} \right.$$

und nach (30)

$$(41) \left\{ \begin{aligned} \Psi(|x|) &= -\Phi(z) + |z| \lim_{|x| \rightarrow \infty} \frac{\Phi(x)}{|x|} \\ &= \frac{2|x|}{k^2 r_0 (r_0 + |x|)} - \frac{2}{ik} \int_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda}}{\lambda^2} d\lambda + \frac{2r_0 e^{ikr_0}}{k^2 x^2} \\ &+ \frac{2z^2 e^{ikr_0}}{ik x^2} - \frac{2|x|}{k^2 x^2} \int_{-ikr_0}^{\infty} e^{-\lambda} \sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2} d\lambda, \quad y = \eta = 0, \end{aligned} \right.$$

oder, nach zweimaliger partieller Integration,

$$(42) \left\{ \begin{aligned} \Psi(|x|) &= \frac{2|x|}{k^2 r_0 (r_0 + |x|)} - \frac{2}{ik} \int_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda}}{\lambda^2} d\lambda \\ &- \frac{2}{ik} |z| \int_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda}}{(\lambda^2 + k^2 x^2)^{3/2}} d\lambda, \quad y = \eta = 0, \\ &\quad (r_0 = \sqrt{x^2 + z^2}) \end{aligned} \right.$$

Zur näherungsweisen Berechnung der beiden letzten Integrale ist zu sagen:

Es gilt asymptotisch für großes $|kr_0|$

$$(43) \left\{ \begin{aligned} \int_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda}}{\lambda^2} d\lambda &\sim \frac{e^{ikr_0}}{(-ikr_0)^2} \left(1 - \frac{2!}{-ikr_0} + \frac{3!}{(-ikr_0)^2} - \dots \right), \\ &\quad |kr_0| \rightarrow \infty. \end{aligned} \right.$$

und für großes $|kz|$ ($P_\nu(x)$ = ν -te Kugelfunktion;

$$P'_\nu(x) = \frac{dP_\nu(x)}{dx}; \quad P_1(x) = x, \quad P_2(x) = \frac{3x^2}{2} - \frac{1}{2},$$

$$P_3(x) = \frac{5x^3}{2} - \frac{3x}{2}, \text{ usw.})$$

$$(44') \left\{ \begin{aligned} \int_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda} d\lambda}{(\lambda^2 + k^2 x^2)^{3/2}} &= \frac{e^{ikr_0}}{(-ik|z|)^2} \int_0^{\infty} \frac{e^{ik|z|s} ds}{\left(1 + 2s \frac{r_0}{|z|} + s^2\right)^{3/2}} \\ &= \frac{e^{ikr_0}}{-k^2 x^2} \int_0^{\infty} e^{ik|z|s} ds \sum_{\nu=0}^{\infty} s^\nu P'_{\nu+1}\left(\frac{-r_0}{|z|}\right) \\ &\sim \frac{e^{ikr_0}}{-k^2 x^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} P'_{\nu+1}\left(\frac{-r_0}{|z|}\right) \int_0^{\infty} e^{ik|z|s} s^\nu ds \\ &= -\frac{e^{ikr_0}}{k^2 x^2} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{\nu!}{(-ik|z|)^{\nu+1}} P'_{\nu+1}\left(\frac{-r_0}{|z|}\right), \\ &\quad |kz| \rightarrow \infty; \end{aligned} \right.$$

hieraus folgt in erster Näherung für das Integral (44') der Wert $\frac{e^{ikr_0}}{(-ik|z|)^2}$ und daher für (42'):

$$45') \quad \Psi(|z|) \approx \frac{2|z|}{k^2 r_0 (r_0 + |z|)} - \frac{2ix^2 e^{ikr_0}}{k^2 r_0^2 x^2}, \quad |kz| \gg 1, \quad y = r_1 = 0.$$

Für kleines $|kr_0|$ ist zu benutzen:

$$(46') \left\{ \begin{aligned} \int_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda} d\lambda}{\lambda^3} &= \frac{e^{ikr_0}}{-ikr_0} - \int_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda} d\lambda}{\lambda} \\ &= \frac{e^{ikr_0}}{-ikr_0} + \log(-i\gamma kr_0) + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(ikr_0)^\nu}{\nu! \nu} \\ &= \log(-i\gamma kr_0) - \frac{1}{ikr_0} - 1 + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(ikr_0)^\nu}{(\nu+1)! \nu}. \end{aligned} \right.$$

Falls $|kz|$ klein oder von der Größenordnung 1 ist, integrieren wir das letzte Integral in (41') einmal partiell:

$$47') \left\{ \begin{aligned} \Psi(|z|) &= \frac{2|z|}{k^3 r_0 (r_0 + |z|)} - \frac{2}{ik} \int_{-ikr_0}^{\infty} \frac{e^{-\lambda} d\lambda}{\lambda^2} + \frac{2r_0 e^{ikr_0}}{k^3 x^3} \\ &\quad - \frac{2|z|}{k^3 x^3} \left(\int_{-ik|x|}^{\infty} - \int_{-ik|x|}^{ikr_0} \frac{e^{-\lambda} \lambda d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2}} \right). \end{aligned} \right.$$

Nun ist

$$(48) \quad \frac{2}{k|x|} \int_{-ik|x|}^{\infty} \frac{e^{-\lambda} \lambda d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2}} = i\pi H_1^{(1)}(k|x|)$$

und das letzte Integral in (47') kann nach Einführung einer neuen reellen Integrationsvariablen $\mu = \frac{1}{-ik} \sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2}$ in eine für $|kz| \approx 1$ rasch konvergierende Reihe entwickelt werden:

$$\begin{aligned} \int_{-ik|x|}^{-ikr_0} \frac{e^{-\lambda} \lambda d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2}} &= -ik \int_0^{|z|} e^{ik} \sqrt{\mu^2 + x^2} d\mu \\ &= -ik e^{ikr_0} \int_0^{|z|} e^{-ik(r_0 - \sqrt{\mu^2 + x^2})} d\mu \\ &= -ik e^{ikr_0} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-ik)^{\nu}}{\nu!} \int_0^{|z|} (r_0 - \sqrt{\mu^2 + x^2})^{\nu} d\mu \\ (49') \left\{ \begin{aligned} \int_{-ik|x|}^{-ikr_0} \frac{e^{-\lambda} \lambda d\lambda}{\sqrt{\lambda^2 + k^2 x^2}} &= -ie^{ikr_0} \left[k|z| - \frac{ik^3}{2} \left(r_0 |z| - x^2 \log \frac{r_0 + |z|}{|x|} \right) \right. \\ &\quad - \frac{k^5}{2} \left(\frac{|z|^3}{3} + x^2 |z| - r_0 x^2 \log \frac{r_0 + |z|}{|x|} \right) \\ &\quad + \frac{ik^7}{48} \left(r_0 |z| (15x^2 + 2z^2) \right. \\ &\quad \left. \left. - 3x^2 (5x^2 + 4z^2) \log \frac{r_0 + |z|}{|x|} \right) + \dots \right] \end{aligned} \right. \end{aligned}$$

Mittels der Gleichungen (46')—(49') ist dann $\Psi(|z|)$ für $|kz| \approx 1$ zu berechnen.

(Eingegangen 2. November 1928)

**2. Die Zerstreuungsgesetze von Kanalstrahlen
bei ihrem Durchgang durch feste Körper;
eine Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von E. Homma¹⁾;
von Chr. Gerthsen**

Bereits früher²⁾ habe ich darauf hingewiesen, daß in der Arbeit von Homma über die Zerstreuungsgesetze von Kanalstrahlen die auffallende Annahme einer Proportionalität von Kanalstrahlengeschwindigkeit und Entladungsspannung einer näheren Begründung entbehrt.

Da nun die Arbeit von Homma sehr bestimmte Aussagen über die Streuung von Wasserstoffkanalstrahlen enthält, die durch ihre scheinbare Übereinstimmung mit den an α -Strahlen gewonnenen Resultaten eine besondere Sicherheit zu beanspruchen scheinen³⁾, sehe ich mich veranlaßt, auf einen Fehler hinzuweisen, dessen Richtigstellung die Deutung der Beobachtungsergebnisse wesentlich verändert und den Anschluß an die α -Strahlenzerstreuungsgesetze vollständig aufhebt.

Die hier vorgebrachte Kritik richtet sich gegen die Bestimmung des wahrscheinlichsten Ablenkungswinkels. Dieser ist nicht aus der Teilchenzahl auf gleich breiten Ringen einer Ebene, sondern vielmehr aus der Teilchenzahl auf gleich breiten Kugelzonen herzuleiten. Es muß also eine Projektion der am ebenen Fluoreszenzschirm beobachteten Dichteverteilung auf die Kugel vorgenommen werden (Fig 1). Die Projektion eines Flächenstückes Δf der Ebene auf die Kugel ist $\Delta f \cos^3 \psi$; die Dichte in den Punkten der Kugel leitet sich also aus der Teilchendichte $I(r)$, gemessen auf dem ebenen Schirm im Abstande r vom Auftreffpunkt der unabgelenkten Strahlen, durch Multi-

1) E. Homma, Ann. d. Phys. 80. S. 609. 1926.

2) Chr Gerthsen, Ann. d. Phys. 86. S. 1025. 1928.

3) Man vergleiche das Referat von E. Rüchardt im Handbuch der Physik von Geiger und Scheel, Bd. XXIV. S. 104.

plikation mit $\frac{1}{\cos^3 \psi}$ ab. Die in einer Kugelzone vom Flächeninhalt $2 \pi \rho R d\psi$ enthaltene Teilchenzahl ist also

$$I(r) \frac{1}{\cos^3 \psi} 2 \pi \rho R d\psi.$$

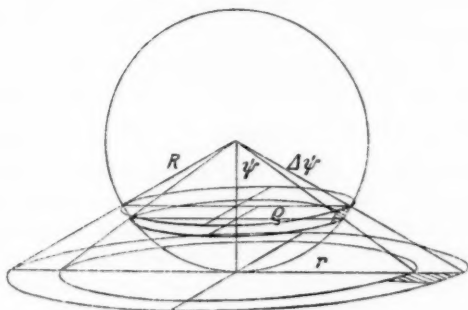


Fig. 1

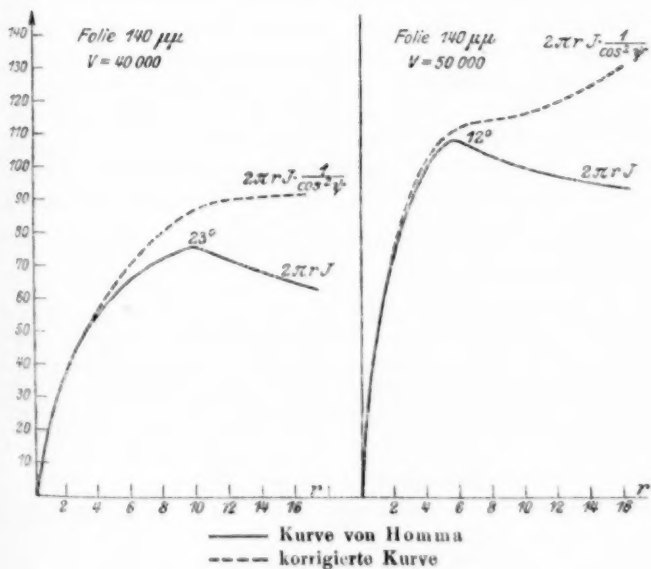


Fig. 2

Drückt man nun noch ρ durch r und den zugehörigen Winkel ψ aus, $\rho = r \cos \psi$, so findet man, daß die Teilchenzahl auf gleich breiten Kugelzonen, durch die am ebenen Schirm gemessenen Daten ausgedrückt, mit

$$F(\psi) = 2 \pi r I(r) \frac{1}{\cos^2 \psi}$$

proportional ist.

Für die Bestimmung des wahrscheinlichsten Ablenkungswinkels bei der Vielfachstreuung der α -Strahlen brauchte wegen der Kleinheit von ψ der Faktor $\frac{1}{\cos^2 \psi}$ nicht berücksichtigt zu werden. Bei den Untersuchungen von Homma aber bedingt die Berücksichtigung dieses Faktors, der für $\psi = 30$ Grad bereits 1,333 beträgt, eine vollkommene Abänderung der von ihm aus den Messungen hergeleiteten Folgerungen. In Fig. 2 sind zwei Beispiele für die Korrektur der Hommaschen Kurven gegeben. Die Maxima sind verschwunden (nur für den Durchtritt durch die dünnste Folie bleiben sie erhalten, das Maximum von 8 Grad wird nicht wesentlich beeinflußt, das von 18 Grad nach 21 Grad verschoben). Bei fast allen Beobachtungen liegt also der wahrscheinlichste Ablenkungswinkel noch außerhalb des beobachteten Streugebietes.

Ohne den methodischen Wert der Hommaschen Arbeit in Zweifel zu stellen, glaube ich zusammenfassend sagen zu müssen, daß die Hommaschen Messungen keine Klärung der Zerstreuungsgesetze der Kanalstrahlen zu geben vermögen.¹⁾

Kiel, 12. Oktober 1928, Physikalisches Institut der Universität.

1) Wie ich einer brieflichen Mitteilung von Hrn. Prof. Rausch von Trautenberg entnehme, beruht die Geschwindigkeitsberechnung der Kanalstrahlen bei Hrn. Homma auf einem Irrtum. Auch die Intensitätsverteilung ist nicht einwandfrei berechnet worden. Aus diesem Grunde wird das Problem im Prager Institut von neuem mit verbesserten Hilfsmitteln aufgenommen.

(Eingegangen 13. Oktober 1928)

3. *Der Einfluß von Druck und Fremdgaszusatz auf die Absorption in angeregtem Neon;*

von L. Eckstein

(Frankfurter Dissertation)

Einleitung

Unangeregte Gase zeigen bei der Absorption von Licht diejenigen Linien in Absorption, die durch Kombination eines Terms mit dem größten Term des Spektrums hervorgehen; bei ihnen erfolgt Absorption vom Grundzustand des Atoms aus (primäre Absorption). Wird dagegen das absorbierende Gas dauernd angeregt, z. B. durch Elektronenstöße, so werden auch solche Linien absorbiert, deren unterer Kombinationsterm einem durch Elektronenstöße erreichbaren Zustand entspricht. (Sekundäre Absorption, Absorption in angeregten Gasen.)

Die Versuchsanordnungen sind in beiden Fällen wesentlich gleich: man schickt das Licht einer Emissionsröhre durch die mit dem gleichen Gas gefüllte Absorptionsröhre und zerlegt es spektral, so daß die Intensitäten der einzelnen Linien bei angeregter und unangeregter Absorptionsröhre gemessen werden können.

Die elektrischen Anregungsbedingungen sind je nach der Art des benutzten Gases verschieden; für die Absorption ist die Lebensdauer des unteren Terms der Linie verantwortlich: ist die Lebensdauer klein, so müssen viele Atome angeregt werden, ist sie groß, genügt geringere Anregung. Den Fall großer Lebensdauer haben wir bei den metastabilen Zuständen, die nicht durch Strahlung, sondern nur durch Stöße oder Molekülbildung in den Grundzustand übergehen. Bekannte Beispiele bilden die Heliumlinie 10830 ÅE, wo die starke Absorption durch den metastabilen $2s$ (2^3S_1 -)Term des Orthoheliums bedingt ist¹⁾, ferner einige rote Neonlinien im Gebiet 5852—7245 ÅE;

1) F. Paschen, Ann. d. Phys. 45. S. 625. 1914.

wo sämtliche Linien, die durch Kombination mit einem s_2 - oder s_4 -Term entstehen, schwache, solche, die mit einem s_3 - oder s_5 -Term kombinieren, starke Absorption zeigen.¹⁾

Die Stärke der Absorption zeigt mit steigendem Strom in der Absorptionsöhre sättigungsartigen Verlauf. Sie hängt ferner bei festem Druck in der Emissionsröhre vom Druck in der Absorptionsröhre ab, wie schon Paschen gezeigt hatte. Systematisch wurde die Druckabhängigkeit der Absorption nicht untersucht.

Daß bei den Absorptionsversuchen große Gasreinheit erforderlich ist, wird in den eben angeführten Arbeiten betont. Geringe Spuren von Wasserstoff genügen, um die Absorption wesentlich herabzudrücken, dagegen machen selbst größere Mengen beigemischten Heliums relativ wenig aus. Meissner (a. a. O.) wies bei Besprechung des Einflusses der Verunreinigungen auf eine etwaige, als gering vermutete, Einwirkung des dem Neon zugesetzten Heliums hin, da die damaligen Versuche nicht mit ganz reinem Gas, sondern mit Neon-Heliumgemisch (20 Proz. Helium), ausgeführt wurden.

Gegenstand der vorliegenden Untersuchung war es nun, einmal die Druckabhängigkeit systematisch zu verfolgen, und zweitens auch Aufschluß über die Einwirkung beigemischter Fremdgase auf die Größe der Absorption zu geben.

1. Methode

Die Versuchsanordnung mußte so getroffen werden, daß die Emissions- und Absorptionsröhre mit reinem Neon gefüllt und die Gasdrucke in beiden Röhren auf jeden gewünschten Druck eingestellt werden konnten, wobei das bei Druckänderung überflüssig gewordene Edelgas zurückgewonnen werden konnte. Ferner mußte die Beimischung jeder gewünschten, möglichst reinen Fremdgasmenge (He, A, H_2 , N_2) durchführbar sein.

Die Versuchsanordnung sei an Fig. 1 erläutert. Zum Evakuieren der Apparatur diente ein Kondensationsaggregat mit Kapselvorpumpe. Das dem Kolben *Ne* entnommene Neon strömte zuerst durch ein U-Rohr U_1 und ein Kohlegefäß *K* zum Reinigungsgefäß *R*. Das Kohlerohr besaß einen besonderen

1) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. 76. S. 124. 1925.

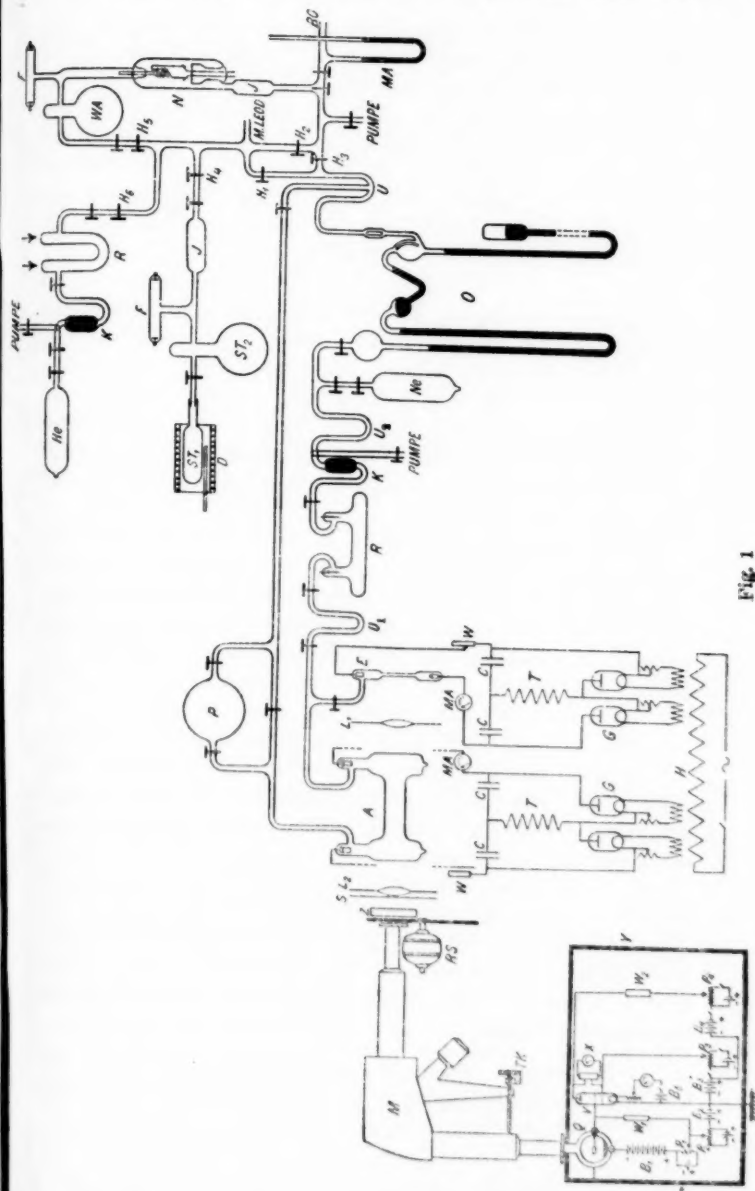


Fig. 1

Pumpansatz, um die beim Ausglühen der Kohle abgegebenen Gase direkt abpumpen zu können. Das Reinigungsgefäß war mit Magnesiumelektroden versehen, und man benutzte zur Reinigung des Neons die bei größeren Betriebsstromstärken erfolgende Zerstäubung der Elektroden und die dabei eintretende Gasbindung. Das Rohr wurde gewöhnlich mit 200—300 mA betrieben. Vom Reinigungsrohr R ließ man das gereinigte Gas dann durch ein weiteres U-Rohr U_2 , das noch etwaige Quecksilberdämpfe niederschlug, in das Emissionsrohr E , das Absorptionsrohr A und das Reservoir P überströmen. Dieses spielte bei den Messungen der Druckabhängigkeit und bei Heliumzusatz keine Rolle; für diese Fälle war es vom eigentlichen Apparaturnutzen abgesperrt, um es nicht unnötigerweise mit reinem Edelgas zu füllen. Das vor der Quecksilberhandpumpe O liegende U-Rohr befand sich bei den Messungen stets in flüssiger Luft, um keinen Quecksilberdampf vom Mac Leod und der Handpumpe in die Apparatur gelangen zu lassen.

Die Handpumpe O diente dazu, das in der Apparatur befindliche reine Neon zum Reservoir der Handpumpe zurückzupumpen. Sie ermöglichte jede gewünschte Druckeinstellung in beiden Rohren und die Rückgewinnung des gereinigten Gases.

Um dem untersuchten Neon Helium¹⁾ zuzusetzen, ließ man Helium aus dem Gaskolben He in kleinen Mengen in das in flüssiger Luft befindliche Kohlegefäß, das auch mit der Pumpe in direkter Verbindung stand, und dann in das Reinigungsrohr R überströmen. Hier wurde die gleiche Reinigungsmethode mit zerstäubendem Magnesium wie bei Neon benutzt. Aus diesem Reservoir ließen sich beliebige Mengen Helium in die Apparatur überführen.

Zur Darstellung von Wasserstoff und Stickstoff wurden die Methoden, die größte Gasreinheit versprechen, angewandt.

Die Herstellung reinen Wasserstoffs erfolgte durch Reinigung gewöhnlichen Bombenwasserstoffs mittels Diffusion durch erhitztes Palladium (Osma-Röhrchen). Ein an einem Ende verschlossenes Palladiumrohr Pd wurde, wie aus Fig. 2 ersichtlich,

1) Die Edelgase wurden von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen in Hölriegelskreuth in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt.

eingeschmolzen; das offene Ende ragte in ein zum Geisslerrohr *F* und Wasserstoffreservoir *WA* führendes Rohr, das verschlossene Ende wurde von einer es umgebenden Wolframheizspirale *Wh* auf Rotglut erhitzt.¹⁾ Auf diese Weise erhält man ganz reinen Wasserstoff in beliebigen Mengen.

Zur Darstellung reinen Stickstoffs wurde die von Tiede²⁾ angegebene Methode benutzt. In einem Kolben *St*₁ aus Jenaer Glas, der sich in einem elektrisch heizbaren Ofen befand, wurde Natriumazid (von Kahlbaum bezogen) auf die zum Zerfall notwendige Temperatur von 320° gebracht. Das Gas strömte beim Zerfall des Azids in den Kolben *St*₂, das Trockengefäß *J* und das Rohr *F*. Aus dem durch zwei Hähne abgesperrten Volumen konnten die gewünschten Gasmengen entnommen werden.

Die optische Anordnung ist aus Fig. 1 zu ersehen. Das Licht der Kapillaren der Emissionsröhre *E* wurde durch die Linse *L*₁ als Parallelbündel durch die Absorptionsröhre *A* geschickt; mit der Linse *L*₂ und der Zylinderlinse *Z*, die die Beeinflussung des Strahlenbündels durch die Endflächen der Absorptionsröhre kompensierte, wurde der kapillare Teil der Emissionsröhre auf dem Eintrittspalt eines Monochromators abgebildet. Der Monochromator war ein Typ mit konstanter Ablenkung von 90 Grad³⁾ (Schmidt & Haensch, Berlin). Die Drehung des Prismas ist an einer Mikrometerschraube *TK* zu ersehen. Der Monochromator wurde mit der Neonemissionsröhre auf Wellenlängen geeicht, die Spaltbreite wurde so weit gewählt, daß die Linien 6382 ÅE und 6402 ÅE gerade noch getrennt waren.

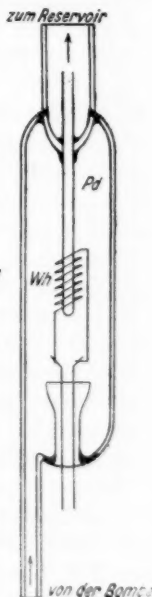


Fig. 2

1) Max Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 5. Aufl. 1917. 218.

2) E. Tiede, Chemische Berichte 49. S. 1742. 1916.

3) Für die leihweise Überlassung des Monochromators sei auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Dr. C. Déguisne bestens gedankt.

Zur *elektrischen Anregung* der Röhren diente hochgespannter Gleichstrom, der mit Gleichrichterschaltungen nach Greinacher erzeugt wurde.¹⁾ Für die Emissionsröhre und für die Absorptionsröhre kam je eine Gleichrichteranordnung zur Verwendung, um beide Röhren unabhängig voneinander verschiedenen Betriebsverhältnissen unterwerfen zu können. *H* ist der Heiztransformator für die Gleichrichter *G*; die 4 Sekundärwicklungen sind gegen die Primärwicklung und gegeneinander entsprechend isoliert. *T* sind die Sekundärwicklungen zweier mit Wechselstrom betriebener Induktorien, *C* Kondensatoren von je 1 Mikrofaraad Kapazität, *W* Hochohmwiderstände (Silit), *MA* Milliampereometer. Die Spannung konnte durch Potentiometer und Drosseln jede gewünschte Feinregulierung erfahren, durch Schließen der jeweiligen Stromschlüssel konnte die Emissions- oder Absorptionsröhre oder auch beide Röhren gleichzeitig betrieben werden. Hinter der Linse *L*, befand sich ein Schirm *S*, um das Licht bei betriebenen Röhren mitunter nicht in den Monochromator *M* gelangen zu lassen.

Die *Messung der Intensität* einer Spektrallinie und deren Schwächung durch Absorption erfolgte *photoelektrisch* mit einer *Verstärkerschaltung*.²⁾ Der Grund für die Wahl einer photoelektrischen Methode, die für den roten Spektralbereich an und für sich ungünstig ist, lag in dem Wunsch, die photographische Platte zu umgehen, die besonders im sensibilisierten Zustand eine große Verschiedenheit der Plattenkonstanten besitzt, so daß eine große Exaktheit der Photometrie auf photographischem Wege nicht zu erreichen ist. Die Schaltung ist aus Fig. 3 ersichtlich. Das Licht einer zu untersuchenden Neonlinie, deren Einstellung durch obige Eichung bekannt ist, fällt in die Photozelle *Q* (Rubidiumzelle mit Argonfüllung von Günther & Tegetmeyer, Braunschweig) und löst lichtelektrisch Elektronen aus. Der ausgelöste Photostrom fließt über den Hochohmwiderstand *W*₁ zum positiven Pol der Batterie *B*₁, deren negativer Pol an der Alkalischicht der Photozelle liegt.

1) H. Greinacher, Phys. Zeitschr. 17. 8. 343. 1916.

2) H. Rosenberg, Naturwissenschaften 19. 8. 359. 1921; G. du Prel, Ann. d. Phys. 70. 8. 199. 1923; K. W. Haussner, R. Jaeger u. W. Vahle, Wissenschaftliche Veröffentlichungen aus dem Siemens-Konzern, 2. S. 324. 1922.

Zuerst wurden Vorversuche mit alten A.E.G.-Röhren, bei denen die Gitter- und Anodenzuführung auf der einen Stirnseite, die Zuleitungen zum Glühdraht auf der anderen Stirnseite des Rohres angebracht waren, ausgeführt. Die Röhren wurden auf der Gitterseite entsockelt, von eingedruckten Kittresten sorgfältig befreit und paraffiniert, um möglichst hohe Gitterisolation zu erreichen. Diese ist um so mehr erforderlich, je schwächer der zu verstärkende Strom ist. Vorhandene Ionengitterströme wirken bei der Anordnung wie ein Nebenschluß. Den Einfluß der Ionengitterströme hatte schon Rosenberg erkannt. Die durch Erwärmen der Gittereinschmelzstelle beim Einbrennen bewirkte vergrößerte Leitfähigkeit des Glases ist die Ursache, daß der Anodenstrom erst allmählich einen konstanten Wert annimmt und daß Messungen des Verstärkungsgrades kurz nach dem Einschalten höhere Werte ergeben wie nach eingetretener Konstanz.¹⁾ Eine andere Möglichkeit, die Gitterisolation zu erhöhen, liegt darin, die Gitterzuführung möglichst weit von den Einschmelzstellen der übrigen Elektroden wegzulegen²⁾, was ja zum Teil bei den vorerst benutzten Röhren der Fall war. Vor du Prel hatten Hausser, Jaeger und Vahle³⁾ darauf hingewiesen, daß eine wesentliche Vorbedingung für eine meßbare Gleichstromverstärkung ein genau definierter Ohmscher Widerstand zwischen Gitter und Kathode ist. Rosenberg und du Prel arbeiteten mit der Röhrenwandung als Ableitwiderstand. Da der Ionengitterstrom sich von Punkt zu Punkt der Charakteristik ändert, darf die Röhre nie einen in Betracht kommenden Nebenschluß zum eigentlichen Meßwiderstand bilden. Hausser, Jaeger und Vahle konstruierten eine Spezialröhre, bei der sie zur Gitterdurchführung einen Glaszylinder mit Trockengefaß und Bernsteinisolation benutzten, die auch bei längerer Brenndauer hohe Isolationswerte (10^{14} Ohm) ergab, und benutzten einen kathodenzerstäubten Platinwiderstand (10^{12} Ohm) als konstanten Meßwiderstand.

Für die endgültigen Versuche und Messungen wurde eine Spezialröhre von Siemens & Halske bezogen, die auf die günstigste Arbeitsweise und die sie bedingenden Betriebsverhältnisse hin untersucht wurde. Es ergaben sich Isolationswerte von etwa 10^{13} Ohm; zur Trocknung wurde in kleine Stücke zerschnittenes, metallisch reines Natrium in die Trockenvorrichtung eingebracht. Bei Versuchen von Hausser, Jaeger und Vahle über die Reduktionsgrenze der Gitterströme zeigte sich, daß durch weitgehendere Entgasung die Gitterströme nicht um die notwendigen Größenordnungen herabzusetzen sind. Es bietet sich aber eine andere Möglichkeit, um dieses

1) G. du Prel, a. a. O.

2) G. du Prel, a. a. O.

3) K. W. Hausser, R. Jaeger und W. Vahle, a. a. O.

Ziel zu erreichen: Herabsetzung des Anodenpotentials, zu der man auch hier gezwungen war. Da die Absorptionsmessungen mit größerer Genauigkeit ausgeführt werden sollten, als man sie mit photographischer Photometrierung erhält (5—10 Proz.), konnte die Röhre nicht bei 7 Volt Anodenspannung benutzt werden, da unter diesen Betriebsverhältnissen dauernd kleine Schwankungen des Galvanometerstroms vorhanden waren. Wie aus Fig. 3 ersichtlich, waren Gitter-, Raumlade- und Anodenkreis mit Potentiometerschaltungen ausgebaut, um die jeweiligen Spannungen beliebig variieren zu können. Völlige Konstanz des Galvanometers (Empfindlichkeit: $1 \text{ mm}/1 \text{ m} = 6 \cdot 10^{-9}$ Ampere) erhielt man erst bei Anodenspannungen von 4 Volt.

Es mag erwähnt werden, daß Strömgren¹⁾ zur photoelektrischen Registrierung von Sterndurchgängen nach der gleichen Methode mit einer solchen Spezialröhre von Siemens & Halske nebst Hochohmwiderstand derselben Firma arbeitete; die Anodenspannung betrug dort 5 Volt.

Als Meßwiderstand W_1 wurde, da ein von Siemens zu anderen Zwecken bezogener Widerstand zu klein war (Widerstand $1 \cdot 10^9$ Ohm), ein passender ($1 \cdot 10^{10}$ Ohm) aus einer Reihe abgestufter, durch Kathodenzerstäubung selbst hergestellter Widerstände ausgewählt. Eine Reihe sorgfältig gereinigter, gleich langer Glasstäbchen erhielten an den Enden mittels Platinierflüssigkeit einen Platinüberzug eingebrannt, an den die Drahtzuleitungen zur Erzielung guten Kontakts angeschlossen wurden. In der Zerstäubungsapparatur befanden sich die Glasstäbchen in zunehmender Entfernung von der Kathode; nach der Zerstäubung wurden die Widerstände sofort in flüssiges Picein getaucht, damit sie einen völlig hochisolierenden Überzug erhielten. Der Heizwiderstand wurde gegen thermische Einflüsse sorgfältigst geschützt und alle Verbindungen wurden, soweit wie angängig, verlötet. Die benötigten Spannungen B_1 , B_2 , B_3 und B_4 wurden einer Gruppe kleinzelliger, in Paraffin eingegossener Akkumulatorenbatterien entnommen; für die Potentiometer und für die Heizung dienten Akkumulatoren großer Kapazität. Der Heiz- und Anodenstrom wurden mit hinreichend genauen Meßinstrumenten kontrolliert. W_2 war ein Widerstand von 100 000 Ohm. Die gesamte Verstärker-

1) B. Strömgren, *Astronomische Nachrichten* 226. Nr. 5406. 1926.

anordnung war zusammen mit der Photozelle in einem geerdeten Blechkasten *Y* untergebracht. Das Galvanometer *X* befand sich davon getrennt in einem besonderen Blechgehäuse und die Galvanometerleitung wurde als verdrehte Litze durch ein geerdetes Rohr geführt, das die beiden Kästen verband. Von außen führten keinerlei Zuleitungen in die Kästen. Trotz aller Schutzmaßnahmen war die Anordnung nicht vollständig gegen *starke* äußere Störungen geschützt.

Da die Empfindlichkeit der Photozelle für die roten Neonlinien gering war, mußte mit ihr wenige Volt unter der Entladungsspannung gearbeitet werden, um hinreichende Photostrome zu erhalten. Die Photozellen zeigen in der Nähe des Entladepotentials Ermüdungs- und Erholungserscheinungen, die Rosenberg¹⁾ zum erstenmal eingehend untersuchte. Die Zelle erleidet bei Belichtung eine Empfindlichkeitsabnahme, die bei Verdunkelung wieder zurückgeht. Die Dauer, bis Konstanz der Empfindlichkeit eingetreten ist, sowie die Stärke der Ermüdung bei verschiedenen Zellspannungen und Belichtungsintensitäten sind individueller Natur.

Steinke²⁾ untersuchte eine Photozelle (Kaliumzelle mit Argonfüllung von Günther & Tegetmeyer, Braunschweig) in der Nähe des Entladepotentials und fand, daß der lichtelektrische Strom bei gleichbleibender Belichtung einem unteren Grenzwert α zustrebt. Dieser Grenzwert α steht mit der einfallenden Intensität J durch die Formel $\alpha^z = C \cdot J$ im Zusammenhang. Der Exponent z , die Zellkonstante, ist eine Funktion der Wellenlänge und der Spannung, mit abnehmender Spannung nähert sie sich dem Werte eins.

Eichung. Rosenberg wies in seiner Arbeit auf zwei Möglichkeiten zur Erreichung höchster photometrischer Meßgenauigkeit hin. Die erste besteht in der empirischen Darstellung des verstärkten Photostroms als Funktion der Intensität. Mit Hilfe dieser Kurve bestimmt man interpolatorisch Intensitätsverhältnisse analog der Festlegung der Schwärzungskurve photographischer Platten. Die zweite Möglichkeit besteht darin, den photometrischen Apparat nur als Nullinstrument zu benutzen.

1) H. Rosenberg, Ztschr. f. Phys. 7. S. 18. 1921.

2) E. Steinke, Ztschr. f. Phys. 2. S. 215. 1922.

Hier nimmt man die betreffende Intensitätsmessung, die Einstellung auf Gleichheit, nach einer beliebigen photometrisch einwandfreien Abschwächungsmethode vor. Die zweite Methode besitzt gegenüber der ersten erwähnenswerte Vorteile. Sie ermöglicht es, größere Intensitätsverhältnisse ausmessen zu können. Bei der ersten Methode ist die obere Schranke darin gegeben, daß das Produkt aus primärem Photostrom und der Verstärkungszahl gleich dem Anodenstrom bei verdunkelter Zelle wird, während bei der anderen Methode die Grenzen durch die photometrischen Abschwächungsmöglichkeiten gegeben sind. Ferner muß man, falls man mit der ersten Methode arbeitet,

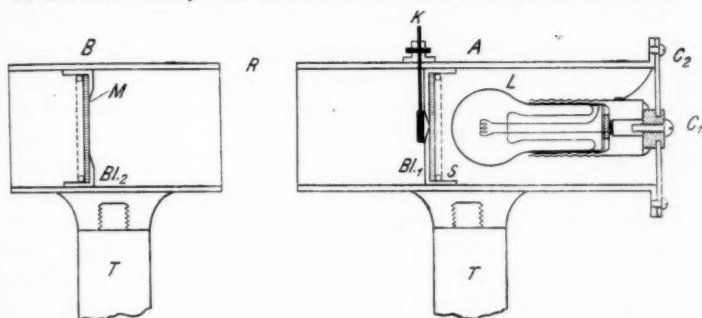


Fig. 4

die Intensitätskurve nach jeder größeren Pause frisch ermitteln, was eine Komplikation gegenüber der zweiten Methode bedeutet.

Da ein Graukeil als Abschwächer nicht gleich erhältlich war, wurde von der ersten Methode Gebrauch gemacht. Um die Abhängigkeit des Brückenstroms von der auf die Zelle fallenden Intensität zu erhalten, diente folgende Anordnung, die an Fig. 4 erläutert sei. Zur Belichtung der Photozelle diente die durch die Blende Bl_2 von 10 mm Durchmesser begrenzte Mattscheibe M . Diese wurde von der in A untergebrachten Lampe L , vor der eine Blende Bl_1 von 1 mm Öffnung angebracht war, beleuchtet. Die Klappe K , die durch eine Feder in ihre Ruhelage, in der sie die Blende Bl_1 bedeckte, zurückging, ermöglichte mittels Seilzugs Lichtzutritt. Die Lampe L brannte mit erheblicher Unterspannung, die mit

einem Präzisionsvoltmeter genau kontrolliert wurde. Bei Berührung der beiden Rohre *A* und *B* befanden sich die Blenden in einem Abstand von 50 mm. Der für diese Intensität erhaltene Ausschlag wurde als Einheit genommen, bei Entfernung von *A* konnte aus dem Entfernungsgesetz auf die jeweilige Intensität zurückgeschlossen werden. Die Spannung lag an der Zelle dauernd an. Vor der Messung wurde während der Einbrenndauer der Verstärkerröhre (1 Stunde) die Zelle mit dieser Intensität ermüdet; in 5 Minuten war Konstanz der Empfindlichkeit eingetreten; beim Übergang zur nächst niederen Intensität brauchte man nur 1—2 Minuten auf konstante Empfindlichkeit zu warten. Fig. 5 gibt den gefundenen Zusammenhang zwischen berechneter Intensität *J* und gefundenem Galvanometerausschlag α . Es zeigte sich völlige Übereinstimmung mit Steinke; zwischen Lichtintensität *J* und gefundenem Ausschlag α besteht der Zusammenhang $\alpha^z = C \cdot J$. Da nach Steinke's Messungen die Zellkonstante *z* eine Funktion der Wellenlänge ist, mußte man sich bei der eigentlichen Absorptionsmessung Intensitätsmarken für die jeweilig betrachtete Wellenlänge beschaffen. Zur Festlegung der Intensitätsmarken wurde ein rotierender Sektor¹⁾ benutzt, der in der Figur mit *RS* bezeichnet ist. Die gewünschten Winkelöffnungen wurden an einer Teilung eingestellt, die auf der einen Scheibe des Sektors angebracht war. Der Motor lief für die Aufnahmen mit gleicher Tourenzahl, die Höhe der letzteren ist gleichgültig. Da die Intensität der benutzten Sektoröffnung proportional ist, verhalten sich verschiedene Intensitäten wie die zugehörigen Sektoröffnungen. Um die optischen Teile, sowie die Glasapparatur vor Erschütterung zu bewahren, war der rotierende Sektor an einem Stativ unabhängig von den anderen Apparaturteilen aufgehängt. Der Zusammenhang zwischen der einfallenden Intensität *J* und dem gefundenen Galvanometerausschlag α ist der gleiche: $\log J$ als Funktion von $(\log \alpha)$ ergibt eine Gerade. (Fig. 5.)

3. Methodischer Gang einer Absorptionsmessung

Durch Einstellen der Mikrometerschraube *TK* des Monochromators fiel das Licht der zu untersuchenden Neonlinie in

1) A. E. Weber, Ann. d. Phys. 45. S. 801. 1914.

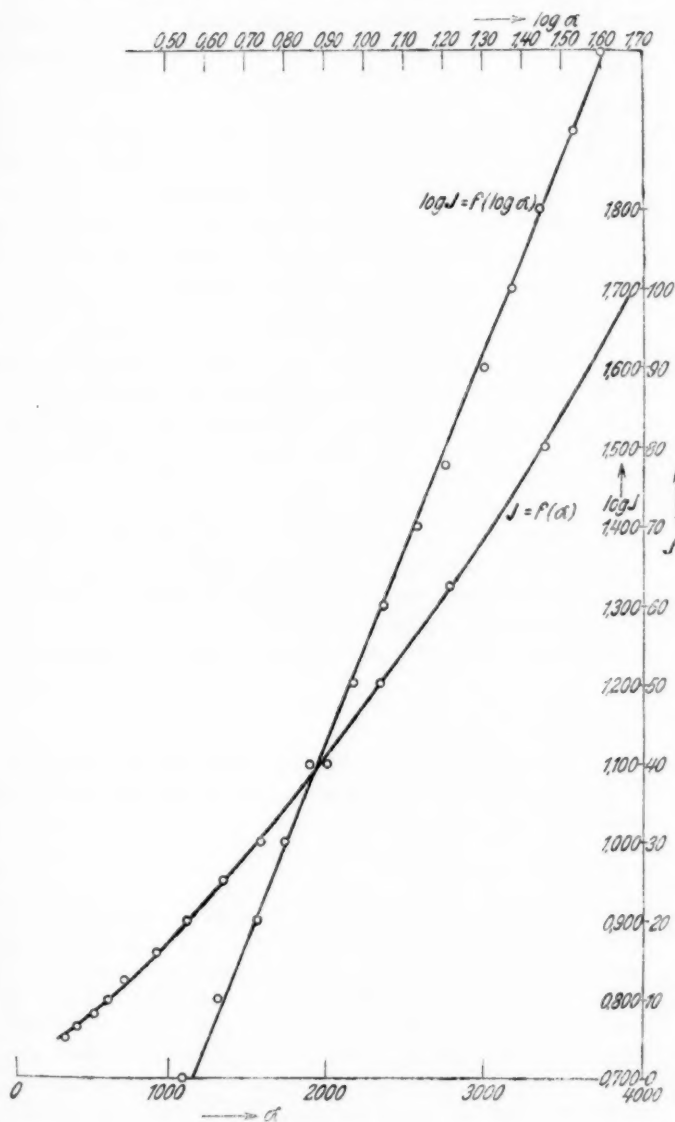


Fig. 5

die Photozelle. Die Linienintensität wurde nach roher Kompensation angenähert bestimmt und hierauf die Spannung eines 4-Voltlämpchens, das nach abgehobener Monochromatorhaube zwischen Prisma und Kollimatorlinse Platz fand, entsprechend einreguliert, d. h. so, daß der durch diese Lichtquelle bewirkte Ausschlag ungefähr der gleiche war. Die Verstärkerröhre ließ man dann ungefähr $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde einbrennen, danach wurde die Lampe entfernt, die Neonemissionsröhre eingeschaltet und mit deren Intensität weiter ermüdet; gleichzeitig wurde die Kompensation nachgestellt und das Galvanometer auf volle Empfindlichkeit gebracht. In diesem Zustand blieb die Anordnung noch 5 bis 10 Minuten sich selbst überlassen, dann begannen die Messungen. Es mag erwähnt werden, daß bei einer Meßreihe die Anordnung ungefähr 10 Stunden lang ununterbrochen in Betrieb war. Die weitere Zeller müdung benötigte dadurch mitunter eine, wenn auch geringfügige Veränderung der Kompensation.

Zur Ermittlung des proz. Absorptionsvermögens sind die folgenden Größen zu bestimmen: J_0 Intensität der Linie bei Betrieb der Emissionsröhre, J_d Intensität der Linie bei Betrieb der Emissionsröhre und der Absorptionsröhre, J' Intensität der Absorptionsröhre allein.

Hieraus ergibt sich das gesuchte Absorptionsvermögen als

$$A = 100 \cdot \frac{J_0 - (J_d - J')}{J_0}.$$

Die Intensität der Absorptionsröhre allein war stets unterhalb (bzw. an der Grenze) der Meßgenauigkeit, so daß sich die Formel vereinfacht zu

$$A = 100 \cdot \frac{(J_0 - J_d)}{J_0}.$$

Zur Ermittlung der Intensitäten J_0 und J_d wurde folgender Weg eingeschlagen. Zuerst bestimmte man den der Linienintensität J_0 entsprechenden Galvanometerausschlag α_0 ; durch Verkleinerung der Sektoröffnung wurde sodann eine Reihe von Galvanometerausschlägen $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$, die jeweils einem meßbaren Bruchteil der Intensität J_0 entsprachen, aufgenommen. Die Messung des durch die Intensität J_d erzeugten Galvanometerausschlags α_d wurde an geeigneter Stelle vorgenommen,

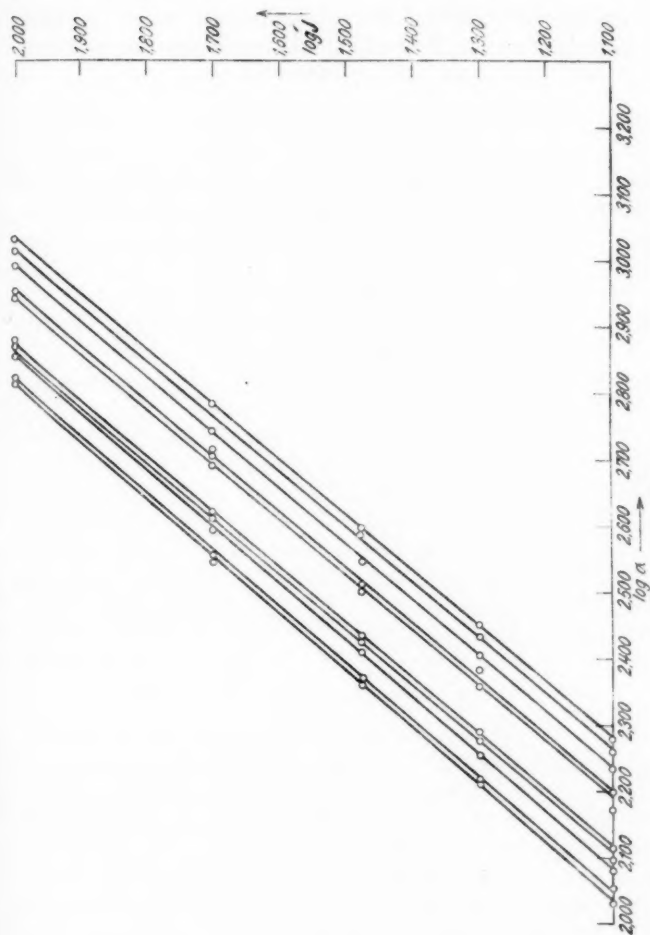


Fig. 6

so daß der Gang von größerer zu kleinerer Intensität gewahrt blieb, also jeweils schwächer werdendes Licht die Zelle traf. Da die Apparatur nicht vollkommen störungsfrei arbeitete, wurde jeder Ausschlag mehrmals gemessen und der Mittelwert zur Bestimmung von A benutzt.

Da die Intensitäten J mit den Galvanometerausschlägen α , wie oben erwähnt, im Zusammenhang stehen $\alpha^2 = C \cdot J$, so erhält man für das proz. Absorptionsvermögen

$$A = 100 \cdot \frac{\alpha_0^2 - \alpha_d^2}{\alpha_0^2};$$

zur Auswertung der Messungen ist also noch die Kenntnis der Zellkonstante z erforderlich, die sich aus den Messungen mit verschiedenen Sektoröffnungen als Steigungsmaß z der Intensitätskurve $\log J = z \cdot \log \alpha + C$ (Fig. 6) ermitteln läßt.

Bei den vorliegenden Messungen wurde ein graphischer Weg eingeschlagen: es wurde die Intensität $J_0 = 100$ gesetzt, dann auf der Intensitätsgeraden für den beobachteten Wert α_d der zugehörige $\log J_d$ gesucht, dessen Numerus von 100 (J_0) subtrahiert, sofort die proz. Absorption ergibt.

Hinsichtlich der Genauigkeit der Absorptionswerte ist folgendes zu sagen. Die mittleren Fehler der Beobachtungsmittelwerte (α_n) sind 3–5 Promille. Der Fehler des Absorptionswertes ist von der Größe der Absorption abhängig, mit zunehmender Absorption wird er kleiner; bei großen Absorptionswerten beträgt er meistens noch nicht 1 Proz.; bei ganz kleinen Absorptionswerten ($A = 2$ –5 Proz.) kann der Fehler 100 Proz. und mehr betragen.

4. Versuchsergebnisse

Die über die allgemeine Versuchsanordnung gemachten Angaben sind durch die genaueren Daten des Absorptionsrohres zu vervollständigen. Das Absorptionsrohr hatte eine lichte Weite von 36 mm; die Länge des für die Absorption in Betracht kommenden Teiles betrug 160 mm. Die Röhre war, wie in der Fig. 1 skizziert, in Doppel-T-Form aus weiten Rohren geblasen, abweichend von der üblichen Form, wo die Enden der Röhre abgeschliffen und durch Glasplatten mit Siegellackkittung abgeschlossen waren. Die Elektroden bestanden für die Messung der Druckabhängigkeit aus Magnesium; für alle anderen Messungen erwies es sich als notwendig, von Magnesiumelektroden Abstand zu nehmen, wie später noch erwähnt wird. Der Druck im Absorptionsrohr wurde mit einem MacLeod, das durch ein dauernd in flüssiger Luft gekühltes

U-Rohr mit der Anordnung in Verbindung stand, gemessen. Die Reinheit des Neon betrug 99,5 Proz.

a) Druckabhängigkeit

Von einem in der Apparatur eingestellten höchsten Druck ausgehend, wurden bei immer kleineren Drucken für jeden Druck Absorptionsmessungen für verschiedene Linien gemacht, wobei der Ausgangsdruck in der Emissionsröhre beibehalten wurde. Gemessen wurde die Absorption für je zwei Linien (Auswahl der stärksten), die vom gleichen Niveau ausgehen:

6402 ÅE und 6143 ÅE für den s_5 -Zustand,
 6074 ÅE und 6096 ÅE für den s_4 -Zustand,
 6266 ÅE und 6163 ÅE für den s_3 -Zustand,
 5852 ÅE für den s_2 -Zustand.

Die nächste Linie größerer Intensität 6598 ÅE, die auch von s_2 ausgeht, ergab zu geringen Photostrom, um der Messung zugänglich zu sein. Der Druck in der Emissionsröhre betrug 10,2 mm Hg, der Strom (i_E) 6 mA. Die Absorptionsröhre wurde schwach mit 1 mA betrieben. Bei Druckänderung ändert sich die Lichterfüllung des Rohrquerschnitts der Absorptionsröhre etwas; bei höheren Drucken zieht sich die Entladungsbreite etwas zusammen. Bei der Absorptionsmessung bei geringstem Druck $p = 0$, 16 mm Hg war die Entladung bei 1 mA in-

Tabelle 1

Druckabhängigkeit der Absorption

Druck in der Emissionsröhre p_E 10,2 mm Hg konst.

Druck in der Absorptionsröhre p_A variabel: $i_E = 6$ mA, $i_A = 1$ mA

p in mm Hg	Absorption in Proz. für			
	6402-Linie	6143-Linie	6266-Linie	6163-Linie
	$s_5 p_0$ -Kombin.	$s_5 p_0$ -Kombin.	$s_3 p_3$ -Kombin.	$s_3 p_3$ -Kombin.
10,2	15,1	6,9	2,7	0,8
8,8	14,3	10,4	10,6	5,6
6,1	27,6	17,4	5,7	6,4
4,1	41,4	30,1	12,1	9,5
2,1	59,8	49,1	26,4	25,1
1,3	68,3	63,6	40,5	29,5
0,6	61,2	55,1	37,8	32,7
0,16	24,6	18,0	3,7	3,9

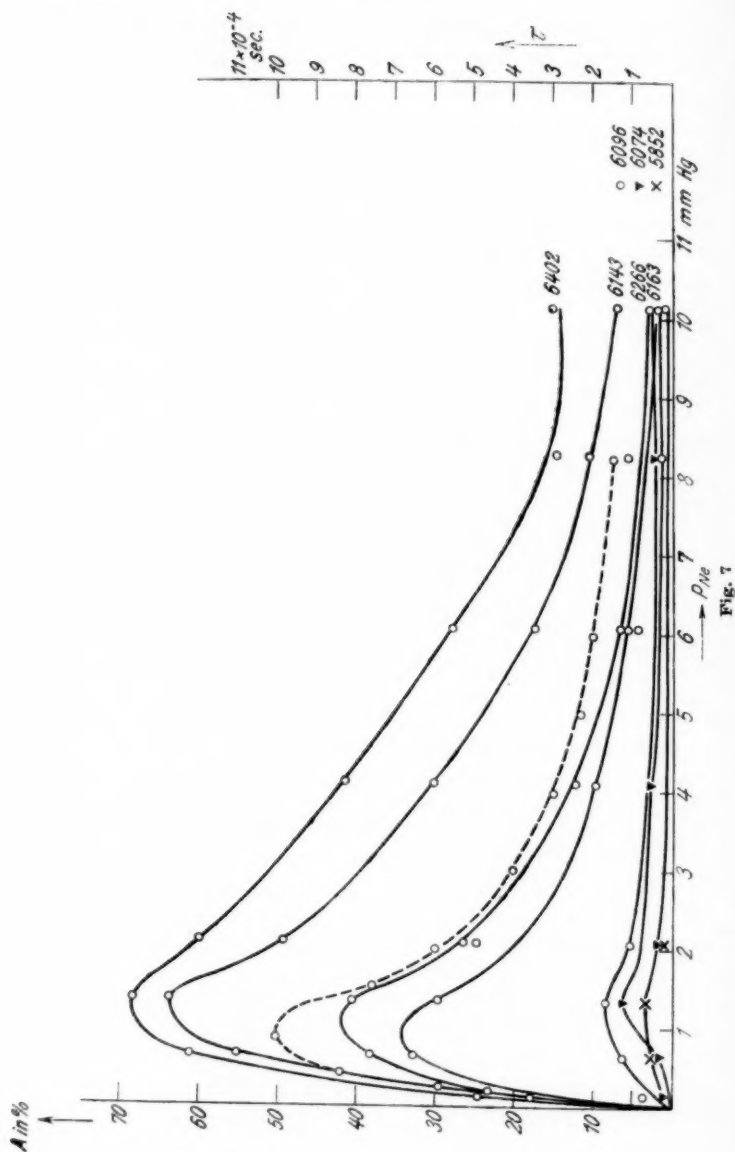


Fig. 7

stabil, die Messung wurde hier mit 1,5 mA ausgeführt. Die wahren Absorptionswerte liegen deshalb etwas tiefer. Die eingestellten Drucke wurden vor und nach den Beobachtungen mehrmals gemessen (Genauigkeit unter 1 Proz.). Die gefundenen Resultate sind in der vorstehenden Tab. 1 zusammengestellt.

In Fig. 7 ist diese Abhängigkeit der Absorption vom Druck graphisch dargestellt: Ordinate = A in Proz., Abszisse = Neondruck in der Absorptionsröhre (Parameter = Wellenlänge). Die Kurven zeigen alle bei 1,2 mm Hg-Druck ein ausgesprochenes Maximum. Die Kurven für 6074, 6096 und 5852 ÅE deuten auf eine schwache Erhöhung der Absorptionswerte in diesem Gebiet hin; doch ist dabei zu beachten, daß der Fehler, der diesen Messungen anhaftet, sehr groß ist. Auf eine genaue Festlegung des Absorptionsmaximums wurde kein Wert gelegt.

Es sei erwähnt, daß diesen Messungen mit Gleichstrom Absorptionsmessungen mit Wechselstrom vorausgingen. Hier wurden Emissions- und Absorptionsröhre mit getrennten Spannungsquellen betrieben bei konstantem Strom in jeder Röhre. Die Druckänderungen erfolgten im Gegensatz zur oben angeführten Messung gleichzeitig in beiden Röhren, der Gasdruck war also in beiden gleich. Die Verhältnisse sind in diesem Fall schwerer zu übersehen, da als weitere Variable die Bedingungen für die Emissionsröhre hinzukommen (Linienbreite). Die Messungen wurden für je eine der auf den 4 s -Termen aufbauenden Spektrallinien, nämlich 6402, 6266, 6096 und 5852 ÅE ausgeführt. Über die gefundenen Resultate gibt die folgende Tabelle Aufschluß.

Tabelle 2

Druck in den Röhren in mm Hg	Absorption in Proz. für			
	6402-Linie $s_3 p_5$ -Kombin.	6266-Linie $s_3 p_5$ -Kombin.	6096-Linie $s_4 p_4$ -Kombin.	5852-Linie $s_2 p_1$ -Kombin.
10,2	40,7	7,5	2,6	3,3
9,1	46,1	11,7	9,7	3,6
7,9	51,8	14,8	9,6	2,3
6,3	61,1	20,4	15,7	7,0
5,0	67,9	32,8	13,1	3,9
4,0	73,4	37,8	23,1	2,1
3,0	80,8	46,9	24,3	8,0
2,0	82,2	55,7	27,6	1,9
1,0	90,7	74,0	29,5	4,0

Für noch geringere Drücke ließen sich für die gleiche Stromstärke in der Absorptionsröhre infolge Instabilität der Entladung keine Messungen durchführen, von Messungen mit andern Betriebsstromstärken wurde abgesehen. Fig. 8 zeigt die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit. Für 6402, 6096 und 5852 ÅE ergeben sich im wesentlichen Geraden. Die starke Streuung der Werte für 5852 ÅE ist durch die geringe Absorption bedingt, man wird bei ihr wohl nicht von einer Beeinflussung

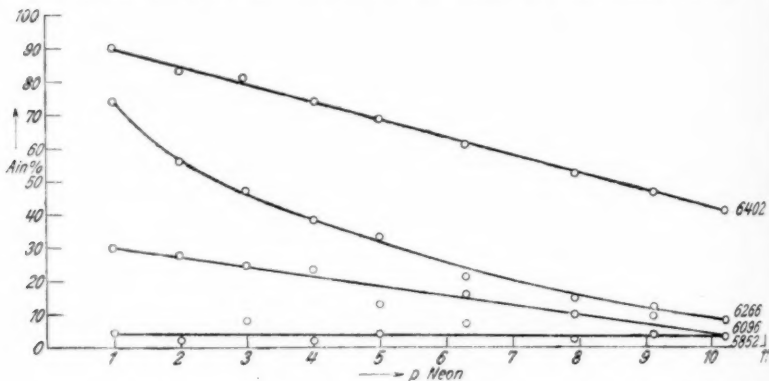


Fig. 8

durch Druckänderung sprechen können. Abweichenden Verlauf von den andern zeigt 6266 ÅE, bei ihr ist die Abnahme des Absorptionsvermögens mit wachsendem Druck wesentlich stärker als bei den andern Linien.

b) Einfluß des Fremdgaszusatzes

1. Mehratomige Gase

Bei den Messungen über die Absorptionsänderungen bei Zusatz von mehratomigen Gasen wurde ein bestimmter Neondruck in der Emissions- und Absorptionsröhre eingestellt und die Emissionsröhre von der Apparatur mittels eines Hahnes abgesperrt, um Fremdgaszutritt zu verhindern. Aus den durch zwei Hähne abgesperrten Volumen (bei H_4 und H_6) konnte man dann entsprechende Gasmengen über das MacLeod in die Absorptionsröhre diffundieren lassen. Der Druck des zugesetzten Fremdgases wurde aus der am MacLeod beobachteten Druckänderung bestimmt.

Bei den Messungen zur Orientierung über die Größenordnung der Zusatzgasmengen zeigte sich, daß trotz des

schwachen Stroms in der Absorptionsröhre (1 mA) bei bestimmtem Fremdgasdruck die Absorption bei andauernder schwacher Entladung immer größer wurde, d. h. daß das Neon in der Absorptionsröhre, die Magnesiumelektroden enthielt, immer reiner wurde. Es war daher notwendig, diese Elektroden durch Aluminiumelektroden zu ersetzen, die dann einwandfreie Messungen erlaubten. (Nur die Druckabhängigkeit wurde mit Magnesiumelektroden ausgeführt, alle folgenden Messungen mit der umgeänderten Absorptionsröhre.) Da die zugeführten Mengen H_2 oder N_2 nur sehr gering zu sein brauchten, konnte man zur Bestimmung des genauen Fremdgasdrucks das Fremdgas nicht einfach zuströmen lassen und aus der gemessenen Druckänderung im MacLeod den Zusatzdruck bestimmen, da dies zu ungenaue Druckwerte ergab. Die Druckmessungen erfolgten in Ermangelung eines Differentialmanometers wie folgt. Es wurde das Verhältnis des MacLeod-Volumens M (einschließlich Glasleitungen bis zu den Hähnen H_1, H_2, H_4, H_5, H_6) zu dem Apparaturvolumen A (Dreiwegrohr U bis zu einer bestimmten Marke in flüssiger Luft bis zum Ventil der Handpumpe O , Volumen P und Röhre A bis zum Hahn vor U-Rohr hinter E) bestimmt, indem man in $A + M$ einen bestimmten Druck einstellte, H_1 schloß, H_2 öffnete, M leerpumpte, dann H_2 schloß, H_1 öffnete und das Gas sich von M auf $A + M$ ausdehnen ließ und den neuen Druck bestimmte. Es war wünschenswert, daß $M \ll A$ wurde, einerseits wegen der abgepumpten Gasmenge, andererseits, damit das Verhältnis $\frac{A}{A + M}$ möglichst gleich 1 wurde. In diesem Fall ändert sich der in der Apparatur herrschende Neondruck bei wiederholtem Fremdgaszusatz nicht zu stark. Da das Apparaturvolumen diese Bedingungen nicht gut erfüllte, wurde der Kolben P hinzugenommen. Man konnte so sehr kleine, aber viel besser meßbare Gasmengen durch Öffnen von H_4 oder H_5 in M einströmen lassen, und, da die Verhältnisse $\frac{A}{A + M}$ und $\frac{M}{A + M}$ bestimmt wurden, ließen sich die bei Öffnen von H_1 in $M + A$ sich einstellenden Neon- und Fremdgasdrucke bestimmen (Genauigkeit 2 Proz.). Da im vorliegenden Falle das Verhältnis $\frac{A}{A + M}$ nur gleich 0,9 gemacht werden

konnte, werden die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Absorptionswerte etwas zu groß sein, denn die Verkleinerung des Neondrucks allein bewirkt eine Erhöhung der Absorption, die der auslöschenden Wirkung des Fremdgaszusatzes entgegenarbeitet. Die Messungen sind für je zwei Linien, die von den metastabilen Termen ausgehen, ausgeführt.

Tabelle 3

Abhängigkeit der Absorption vom Fremdgasdruck. Fremdgas: H_2

Neondruck in der Absorptionsröhre 2,18 mm Hg

Neondruck in der Emissionsröhre 10,3 mm Hg

$$i_E = 6 \text{ mA}, \quad i_A = 1 \text{ mA}, \quad \frac{A}{A + M} = 0,900$$

Druck des H_2 in mm Hg in der A-Röhre	Absorption in Proz. für			
	6402-Linie	6266-Linie	6163-Linie	6143-Linie
	$s_5 p_5$ -Kombin.	$s_5 p_5$ -Kombin.	$s_5 p_5$ -Kombin.	$s_5 p_5$ -Kombin.
0	61,4	31,4	26,3	48,3
$1,4 \cdot 10^{-3}$	46,0	18,5	15,4	33,5
$2,7 \cdot 10^{-3}$	17,9	4,5	6,0	12,2
$3,7 \cdot 10^{-3}$	14,0	3,7	4,0	11,2
$5,2 \cdot 10^{-3}$	10,0	1,8	2,6	8,7

Fremdgas: N_2

Neondruck in der Absorptionsröhre 2,12 mm Hg

Neondruck in der Emissionsröhre 10,3 mm Hg

$$i_E = 6 \text{ mA}, \quad i_A = 1 \text{ mA}$$

Druck des N_2 in mm Hg in der A-Röhre	Absorption in Proz. für			
	6402-Linie	6266-Linie	6163-Linie	6143-Linie
	$s_5 p_5$ -Kombin.	$s_5 p_5$ -Kombin.	$s_5 p_5$ -Kombin.	$s_5 p_5$ -Kombin.
0	70,2	43,4	40,7	60,7
$1,5 \cdot 10^{-3}$	63,3	34,4	33,3	51,3
$3,0 \cdot 10^{-3}$	63,3	34,1	27,7	49,0
$5,3 \cdot 10^{-3}$	58,3	24,1	20,5	45,0
$7,8 \cdot 10^{-3}$	27,0	9,8	7,9	21,8

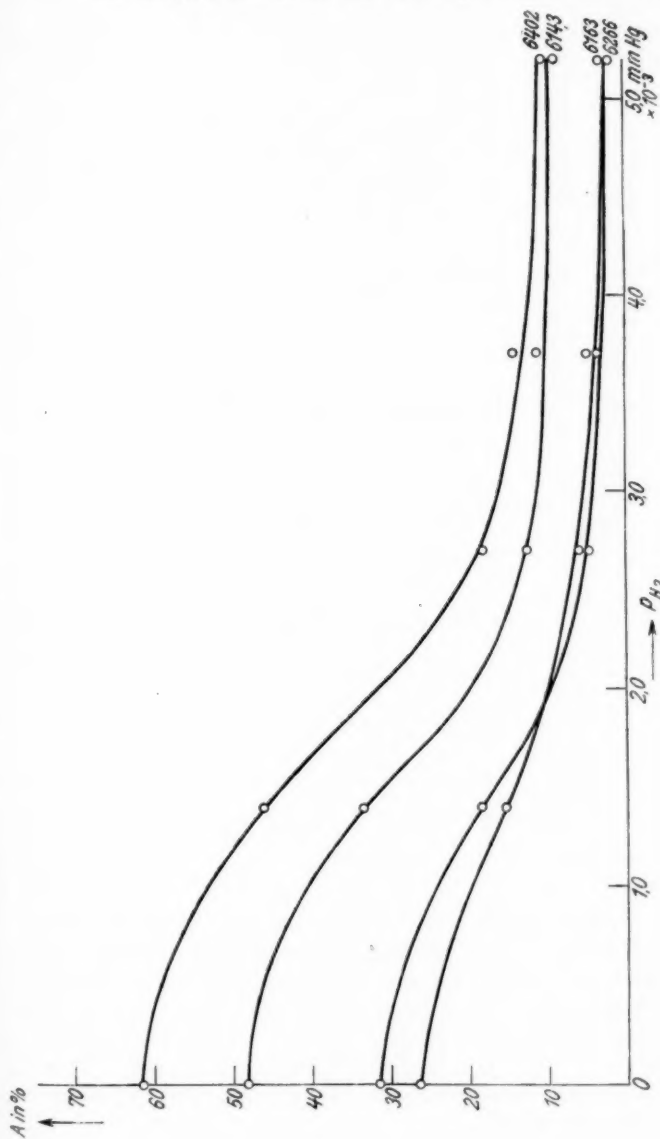


Fig. 9

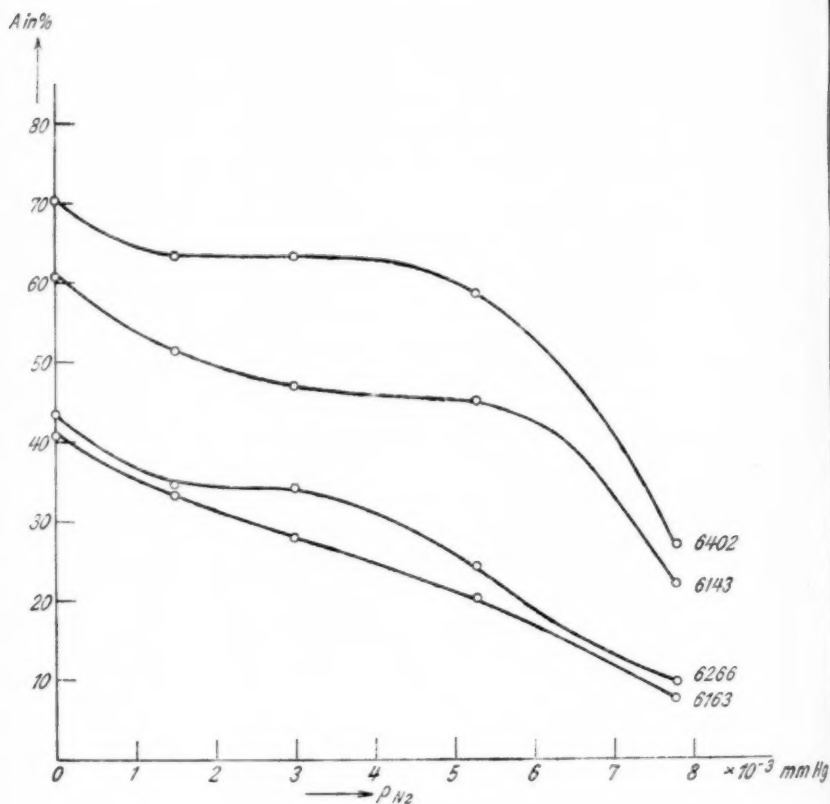


Fig. 10

Fig. 9 und 10 zeigen die graphische Darstellung dieser Abhängigkeit. Es genügen außerordentlich geringe Beimischungen beider Gase, um die Absorptionswerte beträchtlich zu beeinflussen. Bei Wasserstoff genügt ein Zusatzdruck von 2 Promille des vorhandenen Neondrucks, um die Absorption fast völlig zu vernichten, bei N_2 wird die gleiche Wirkung durch einen Zusatzdruck von 5 Promille des vorhandenen Neondrucks erreicht.

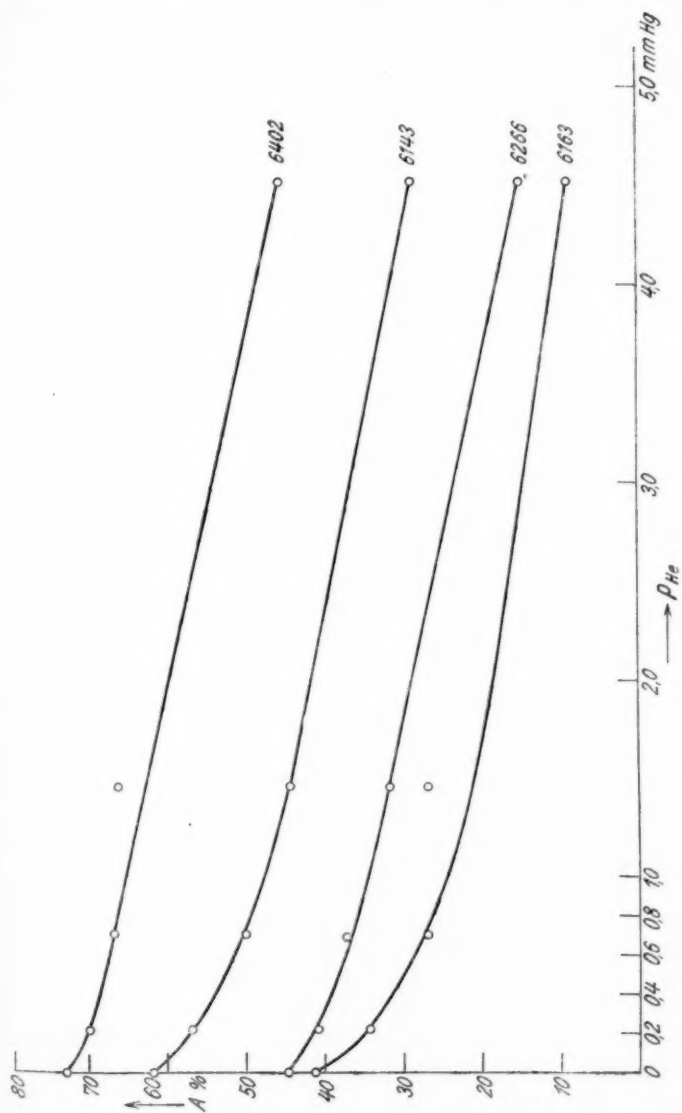


Fig. 11

2. Helium und Argon

Ganz andere Ergebnisse zeigt die Zumischung von Helium. Das zur Verwendung kommende Helium (Reinheit 99,5 Proz.) war durch 0,5 Proz. Neon verunreinigt. Nachdem das Helium ein Kohlerohr und ein Magnesiumreinigungsrohr passiert hatte, ließ man es in das Absorptionsrohr gelangen. Die Druckänderung ließ sich in diesem Fall genügend genau ohne das Hilfsvolumen P mit dem MacLeod bestimmen, da erst wesentlich höherer Partialdruck meßbare Veränderungen des Absorptionsvermögens ergab.

Tabelle 4

Abhängigkeit der Absorption vom Fremdgasdruck. Fremdgas: Helium

Neondruck in der Absorptionsröhre 1,90 mm Hg

Neondruck in der Emissionsröhre 10,3 mm Hg

$i_E = 6$ mA, $i_A = 1$ mA

Druck des He in mm Hg in der A-Röhre	Absorption in Proz. für			
	6402-Linie	6266-Linie	6163-Linie	6143-Linie
	$s_3 p_0$ -Kombin.	$s_3 p_0$ -Kombin.	$s_2 p_2$ -Kombin.	$s_2 p_2$ -Kombin.
0	72,8	44,4	41,4	62,0
0,22	69,7	40,7	34,1	56,9
0,71	66,5	37,4	26,8	49,8
1,46	65,3	31,4	26,5	44,1
4,52	45,0	14,7	8,5	28,2

Fig. 11 zeigt die graphische Darstellung. Es sei erwähnt, daß die Abweichung der Absorptionswerte vom Kurvenverlauf bei $p = 1,46$ mm Hg über der Meßgenauigkeit liegen. Die Absorption fällt zuerst etwas stärker, dann proportional mit dem Fremdgasdruck ab. Die Emissionsröhre war auch hier abgesperrt, damit Fremdgaszutritt verhindert war. Bei einem Heliumdruck von 240 Proz. des Neondrucks geht die Absorption für 6402 ÅE noch nicht auf die Hälfte, bei 6143 auf etwas unter die Hälfte zurück.

Entsprechende Versuche wurden auch mit Argonzusatz ausgeführt. Dabei ergab sich, daß schon ganz geringe Mengen Argon die Absorption stark herabdrücken. In Fig. 12 sind

die Messungen aus zwei getrennten Meßreihen (○ und ×) wiedergegeben. Auf die Diskussion der Verhältnisse wird in Ziffer 5 näher eingegangen.

Bei 6143 bewirkt ein Heliumzusatz von 4,0 mm Hg ($p_{\text{Neon}} = 1,90$ mm Hg, d. h. das 2,1 fache des vorhandenen Neondrucks), daß die Absorption auf die Hälfte zurückgeht, bei H_2 genügt ein Zusatzdruck von $1,98 \cdot 10^{-3}$ mm Hg (= rund $\frac{1}{1000}$ des vorhandenen Neondrucks, $p_{\text{Neon}} = 2,18$ mm), bei N_2 ein Zusatzdruck von $7,2 \cdot 10^{-3}$ mm Hg (= $\frac{3}{1000}$ des vorhandenen

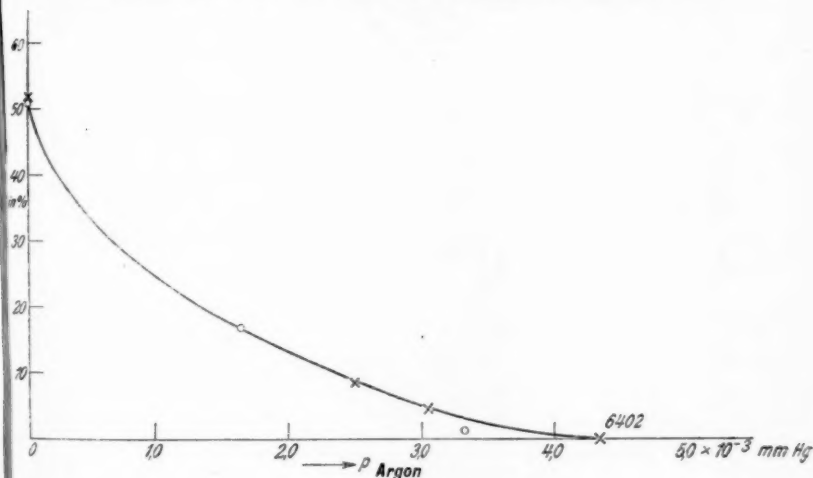


Fig. 12

Neondrucks, $p_{\text{Neon}} = 2,12$ mm Hg) zur Erzielung der gleichen Wirkung. Hieraus folgt, daß ein ungefähr 1000 mal größerer Heliumzusatzgasdruck als Wasserstoff- oder Stickstoffdruck die gleiche auslöschende Wirkung zeigt.

5. Deutung der gefundenen Ergebnisse

a) Druckabhängigkeit

Die Kurven Fig. 7, die die Druckabhängigkeit des Absorptionsvermögens wiedergeben, zeigen große Ähnlichkeit mit den Kurven, die Meissner und Graffunder¹⁾ für die Abhängig-

1) K.W. Meissner u. W. Graffunder, Ann. d. Phys. 84. S. 1009. 1927.

keit der Lebensdauer τ metastabiler Neonatome vom Druck gefunden haben. Die gestrichelte Kurve in Fig. 7 gibt die theoretische Kurve der zitierten Arbeit wieder, die im großen und ganzen den experimentell gefundenen Verlauf richtig wiedergibt. Die theoretische Betrachtung über die Veränderlichkeit der Lebensdauer gründet sich auf Betrachtungen, die außer Stößen noch Diffusion angeregter Atomzustände nach der Wand und ihre Vernichtung daselbst berücksichtigen. Die theoretische Behandlung der beiden Probleme: Abhängigkeit der Lebensdauer vom Druck ($\tau = f(p)$) und Abhängigkeit des Absorptionsvermögens (bei kontinuierlicher Anregung des Gases) vom Druck $A = f(p)$ ist zwar wesentlich verschieden, da man es im ersten Fall mit der zeitlichen Abklingung angeregter Atomzustände zu tun hat, während es sich im zweiten Fall um stationäre Zustände handelt. Immerhin läßt sich der parallele Gang der für beide Fälle experimentell erhaltenen Kurven einigermaßen verstehen, wenn man bedenkt, daß bei stationärem Zustand die Zahl der vernichteten Atomzustände in der Volumeneinheit gleich der Zahl der neu gebildeten sein muß. Ist nämlich die Zahl der sich stationär einstellenden Atomzustände in der Volumeneinheit gleich n , die Zahl der vernichteten n' , die Zahl der neu gebildeten n'' , so ist offenbar:

$$n' = n \cdot \frac{1}{\tau} = n'',$$

somit

$$n = n'' \cdot \tau.$$

Setzt man die Absorption in erster Näherung der Zahl der angeregten Zustände proportional, so ergibt sich:

$$A = k \cdot n'' \cdot \tau,$$

wobei sowohl n'' als auch τ Funktionen des Druckes sind. Bei geringer Druckabhängigkeit der Größe n'' ist der ähnliche Verlauf der Lebensdauerkurve $\tau = f(p)$ und der Absorptionskurve $A = f(p)$ plausibel.

Eine Druckabhängigkeit ähnlicher Art finden auch Kopfermann und Ladenburg¹⁾ für die anomale Dispersion in an-

1) H. Kopfermann und R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. 48. S. 26. 1928.

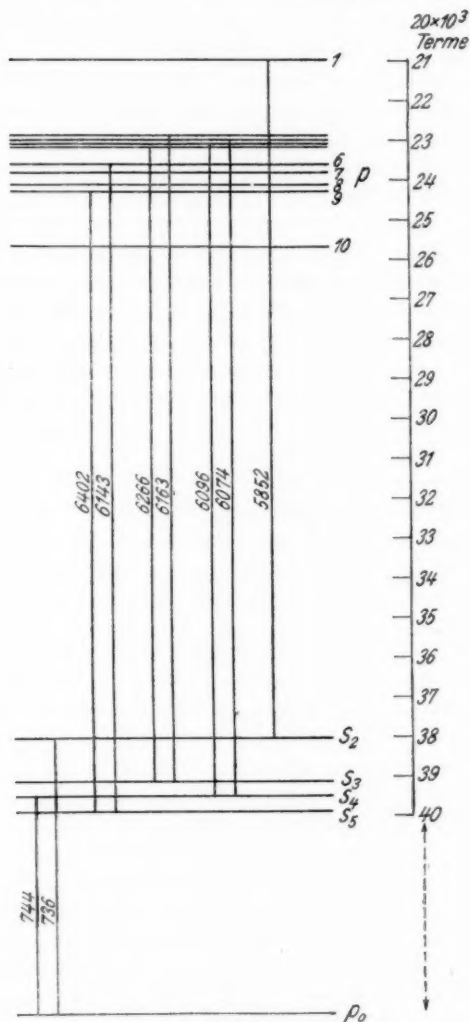


Fig. 13

geregtem Neon. Für die Linie 6402 ergibt sich im Gebiet der in der vorliegenden Arbeit benutzten Stromdichten ein Maximum der „Zahl der Dispersionselektronen“ \mathfrak{N} und damit in erster

Näherung der Zahl der betrachteten absorbierenden Atomzustände bei etwa 3 mm. Ein direkter Vergleich unserer Ergebnisse ist nicht möglich, da die Absorptionsmessungen keinen direkten Schluß auf die Anzahl der Atomzustände erlauben.

Eingehendere theoretische Betrachtungen, die von der allgemeinen Kontinuitätsgleichung ausgehen und alle Möglichkeiten der Entstehung und Vernichtung der jeweils betrachteten angeregten Zustände berücksichtigen, führen im wesentlichen auf eine in ihrer Druckabhängigkeit unbekannte Entstehungsfunktion für angeregte Zustände zurück. Wie kompliziert die Verhältnisse sind, sei an Hand des Neontermschemas (Fig. 13) näher erörtert. Auf den Grundterm p_0 (Paschens Nomenklatur) folgen 4 s -Terme (s_5, s_4, s_3, s_2), von denen s_5 und s_3 metastabil sind. Die Lebensdauer dieser metastabilen Zustände wird durch äußere Einwirkungen begrenzt.¹⁾ Übergänge von s_4 und s_2 in den Grundzustand p_0 (743,8 ÅE. und 736 ÅE., 16,6 Volt) sind möglich. Betrachten wir z. B. die metastabilen s_5 - und s_3 -Zustände. Es bieten sich, da Hebung auf den metastabilen Zustand vom Grundniveau aus durch Einstrahlung nicht möglich ist, folgende *Entstehungsmöglichkeiten*: Anregung durch Elektronenstoß und Strahlungsemission von p -Niveaus aus. Die Erzeugung von s_3 -Zuständen aus s_2 durch Stöße zweiter Art, sowie aus s_4 durch Stöße erster Art, ferner die Erzeugung von s_5 -Zuständen aus s_4 durch Stöße zweiter Art wird wohl seltener, aber doch zu berücksichtigen sein. *Vernichtung* der metastabilen Zustände wird bewirkt durch Strahlungsabsorption nach p -Niveaus in beiden Fällen (s_5 und s_3). Bei den s_5 -Zuständen wirken weiterhin Stöße erster Art durch Überführung in den s_4 -Zustand vernichtend, Übergänge in den Grundzustand durch Stöße zweiter Art mit Neonatomen sind sehr selten. Für s_3 wirken außer der Strahlungsabsorption Stöße erster Art nach dem s_2 -Zustand, ferner Stöße zweiter Art mit der Überführung in den s_4 -Zustand vernichtend. Bei der Druckabhängigkeit der Absorption wird eine Druckvermehrung bei dem s_5 -Zustand ein Anwachsen der Stöße erster Art, bei dem s_3 -Zustand ein Anwachsen beider Stoßmöglichkeiten zur Folge haben.

1) J. Franck u. P. Jordan, *Struktur der Materie* 3. S. 232. 1926; H. Geiger u. K. Scheel, *Handbuch der Phys.* XXIII. S. 740. 1926.

b) Fremdgaszusatz

Anders gestalten sich die Verhältnisse dagegen, sobald als Stoßpartner solche Gase (H_2 , N_2) gewählt werden, deren erste Anregungsenergien unterhalb derer, die den metastabilen Zuständen zukommen, liegen. Die Ausbeute an Stößen zweiter Art durch Überführung der angeregten Neonatome in den Grundzustand wird jetzt sehr viel größer sein, und um so mehr, je höher der Zusatzgasdruck ist; demzufolge sinkt die Absorption mit steigendem Fremdgasdruck sehr rasch, wie die Kurven für Wasserstoff- und Stickstoffzusatz zeigen.

Fügen wir dem Neon Helium zu, dessen erste Anregungsspannungen größer als die der s_3 - und s_5 -Zustände sind, so wird die Ausbeute an Stößen zweiter Art durch Überführung der Neonatome in den Grundzustand verschwinden, die auslöschende Wirkung bei gesteigertem Fremdgasdruck also längst nicht so stark sein. Bei dem s_5 -Zustand wird die Überführung in den s_4 -Zustand durch Stöße erster Art, bei dem s_3 -Zustand die Bildung von s_4 -Niveaus durch Stöße zweiter Art und die von s_2 -Niveaus durch Stöße erster Art der Absorption eine Grenze setzen. Interesse erweckt hiernach z. B. Zusatz von Argon, dessen erste Anregungsenergien wieder unterhalb derer der s -Zustände liegen. Tatsächlich zeigen die oben angeführten Versuche, daß in diesem Fall wieder eine starke Herabsetzung des Absorptionsvermögens eintritt.

Zusammenfassung

1. Es wird der Einfluß von Druck und Fremdgaszusatz auf die Absorption einiger roter Neonlinien, die von den metastabilen s_3 - und s_5 -Termen ausgehen, photoelektrisch mittels Verstärkerschaltung untersucht.

2. Bei der Druckabhängigkeit zeigen die Kurven (Absorption als Funktion des Gasdrucks; Druck in der Emissionsröhre konstant) für die verschiedenen Wellenlängen ein Maximum bei einem Druck von 1,2 mm Hg.

3. Zusatz von Helium verringert bei gesteigertem Zusatzdruck die Absorption langsam, Zusatz von Wasserstoff, Stickstoff und Argon wesentlich (ungefähr 1000 mal) stärker.

Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1926/27 im Physikalischen Institut ausgeführt.

Hrn. Prof. K. W. Meissner, auf dessen Anregung die Arbeit ausgeführt wurde, schulde ich für stete Anteilnahme und wertvollen Rat, Hrn. Geheimrat Prof. R. Wachsmuth für die bereitwillige Überlassung der nötigen Hilfsmittel aufrichtigen Dank.

Frankfurt am Main, Physikal. Institut der Universität,
Oktober 1928.

(Eingegangen 25. Oktober 1928)

4. *Ionisierung durch Elektronenstoß;* *von Artur von Hippel*

(Jenaer Habilitationsschrift)

(Hierzu Tafel XII und XIII)

Die Methode des Elektronenstoßes als Sondenmethode zur Erforschung der Hüllenstruktur von Atomen und Molekülen hat ihre besonderen Möglichkeiten erschöpft, wenn der Impuls- und Energieaustausch der Partner und die Wahrscheinlichkeit dieses Austausches als Funktion der Geschwindigkeit des Stoßelektrons quantitativ ermittelt ist. Vorerst besitzen wir jedoch, an Stelle dieser umfassenden Vorstellung vom Stoßablauf, nur an zwei Sonderpunkten gesichertere Kenntnisse: Die Anregungsenergie von Quantensprüngen und ihre Zuordnung zu spektroskopischen Termen ist weitgehend festgestellt (1) und die Ausbeute von Anregungsstößen als Funktion der Elektronengeschwindigkeit, die „Anregungsfunktion“ solcher Terme, ist in ihrem Verlauf qualitativ bekannt (1, 2). In beiden Fällen genügt es, Elektronenenergien und das Auftreten bzw. die Intensität von Spektrallinien in ihrer Zuordnung zu diesen Energien festzulegen. Hat man jedoch, wie bei den Fragen der Ionisierung oder Impulsübertragung, auch noch den zweiten Stoßpartner messend zu verfolgen, so vervielfachen sich die experimentellen Schwierigkeiten und mit ihnen die Fehlerquellen. So ist es kein Wunder, daß von solchen Prozessen bisher noch kein eindeutig klares experimentelles Bild gewonnen wurde.

Der Zweck der hier vorgelegten Arbeit, die sich im besonderen mit Fragen der *Ionisierung* durch Elektronenstoß befaßt, ist ein vorbereitender: Sie will in einem ersten Abschnitt diskutieren, was man theoretisch erwarten sollte; sie will diesen Voraussagen die bisherigen experimentellen Resultate gegenüber stellen, dann untersuchen, wie weit Fehlerquellen solche Messungen fälschen können. Sie will darauf eine neue experimentelle Methode vorschlagen und die Ergebnisse schildern,

die vom Verfasser bisher mit ihr gewonnen wurden. Ein Schlußabschnitt soll kurz eine weitere, für qualitative Versuche geeignete, neue Methode zur Darstellung bringen. — An Hand der in dieser Arbeit gewonnenen Richtlinien wird die Untersuchung zurzeit bis zur Klärung der noch offenen Fragen fortgesetzt.

I. Zur Theorie der Stoßionisation

Eine theoretisch geschlossene Behandlung der Stoßprozesse ist durch die letzten Fortschritte der Quantenmechanik prinzipiell möglich geworden. Das von Born(3) eingeschlagene Verfahren, Stoßvorgänge mittels eines „Gespensterfeldes“ von de Broglie-Schrödinger-Wellen statistisch zu verfolgen, führt in seiner ersten eingehenderen Anwendung auf das Wasserstoffatom durch Elsasser(4) zu streng formulierten Resultaten. Ihre physikalische Auswertung jedoch scheitert bisher, soweit die Stoßionisation in Frage steht, an mathematischen Schwierigkeiten, so daß wir im folgenden gezwungen sind, mittels klassischer Überlegungen und Analogiebetrachtungen eine Näherungsauskunft zu suchen. Die folgenden Ausführungen sind danach nicht als eine theoretische Lösung des Problems zu werten — eine solche kann nur von der Quantenmechanik aus erfolgen — sondern als diskutable Arbeitshypothese, mit deren Hilfe sich die experimentelle Fragestellung präzisiert.

a) Die Modelltheorie

Bedient man sich eines regelrechten Atommodells mit Punktelektronen, Kraftfeldern und den Erhaltungssätzen der klassischen Mechanik, so kommt man mit J. J. Thomson(5) zu folgender einfacher Formulierung des Stoßablaufes: Ein Elektron der Masse m und Ladung e — die relativistische Massenabhängigkeit interessiert für unsere langsamen Elektronen nicht — schießt mit der Geschwindigkeit v_0 in das Coulombsche Feld einer Ladung E der Masse M hinein, die im Anfangszustand ruhen möge. Beide Massen beschreiben entsprechend ihrer elektrostatischen Kraftwirkungen Hyperbelbahnen in bezug auf den Massenmittelpunkt des Systems. Ist p der kürzeste Abstand des Stoßelektrons von der Bahn seines Partners, der „Stoßparameter“, so wird durch den Zusammenstoß auf den bisher ruhenden Körper die Energie Q übertragen:

$$(1) \quad Q = 2 \cdot m \cdot v_0^2 \frac{M \cdot m}{(M + m)^2} \frac{1}{1 + \frac{p^2}{\lambda^2}},$$

wobei λ als Abkürzung dient für:

$$(2) \quad \lambda = \frac{E \cdot e \cdot (M + m)}{v_0^2 \cdot M \cdot m} \cdot 1)$$

Der Ablenkungswinkel der Teilchen von der Einschußrichtung ist durch p und v_0 festgelegt.

Handelt es sich bei dem Partner des Elektrons um ein Atom, so ist der direkte Energieübertrag auf den Kern seiner großen Masse entsprechend sehr klein im Verhältnis zu dem auf die Atomelektronen. Formel (1) wird anwendbar zur Beschreibung des Zusammenstoßes zwischen einem der letzteren und dem Stoßelektron, falls der Vorgang „ballistisch“ abläuft, d. h. die Stoßdauer T sehr kurz ist gegenüber der Eigenschwingungsdauer τ_n des betroffenen n -ten Atomelektrons. Vorbehaltlich also der Bedingung:

$$(3) \quad T \ll \tau_n$$

findet nach klassischer Betrachtungsweise Ionisierung statt, falls der Energieübertrag nach (1) die Ionisierungsenergie $W_{i,n}$ des betrachteten Atomelektrons erreicht oder überschreitet:

$$(4) \quad W_{i,n} \leq Q = \frac{1}{2} m \cdot v_0^2 \left\{ \frac{1}{1 + \left(\frac{p_n}{e^2} \cdot \frac{1}{2} m v_0^2 \right)^2} \right\}.$$

Für das tiefere Verständnis des Stoßvorganges interessiert uns im folgenden, mit welcher Wahrscheinlichkeit der Stoß eines Elektrons, gerichtet gegen den gaskinetischen Querschnitt $a^2 \pi$ eines ruhenden Atoms, zur Ionisation führt. Wir bezeichnen diese Wahrscheinlichkeit als „Ionisierungsfunktion“ $F(v_0)$ des Atoms, durch die Schreibweise ihre funktionale Abhängigkeit von der Stoßgeschwindigkeit v_0 des Elektrons andeutend. Ionisation erfolgt durch Herauswerfen irgendeines oder auch mehrerer der n Atomelektronen, und jedem von ihnen kommt nach (4) ein besonderer Ionisationsquerschnitt $p_n^2 \pi$ zu:

$$(5) \quad p_n^2 \pi = e^4 \pi \left\{ \frac{1}{W_{i,n} \cdot \frac{1}{2} m v_0^2} - \frac{1}{(\frac{1}{2} m v_0^2)^2} \right\}.$$

1) Ableitung vgl. z. B. W. Bothe, Handbuch der Physik 24. Kap. I. S. 3–5, 41 und 63ff.

Das empirisch gemessene $F(v_0)$ stellt dementsprechend noch eine komplizierte Überlagerung der nach (5) zu bildenden Einzel-Ionisierungswahrscheinlichkeiten dar. Wir schränken daher die Ionisationsmöglichkeiten noch durch drei experimentell erfüllbare Voraussetzungen ein:

1. Doppeltreffer auf dasselbe Atom seien ausgeschlossen; damit entfällt der Einfluß, daß die Abtrennung eines Elektrons die Ionisierungsarbeit aller rückbleibenden ändert.

2. Mehrfachionisation eines Atoms durch einen Einzel-treffer sei ebenfalls ausgeschaltet, denn unsere Formeln gelten nur für Zweikörperprobleme.

3. Aus dem Energieverlust des Stoßelektrons sei auf das getroffene Atomelektron rückzuschließen.

Bei Einhalten dieser drei Bedingungen zerlegt sich $F(v_0)$ in die für die Atomhülle charakteristischen Ionisierungsfunktionen der Einzelelektronen, von denen wir für unsere weiteren Betrachtungen die des Valenzelektrons, $F(v_0)_1$, zugrunde legen wollen.

Für die Ionisierungsfunktion des Valenzelektrons folgt aus (5) definitionsgemäß die Formulierung:

$$(6) \quad F(v_0)_1 = \frac{p_1^2 \pi}{a^2 \pi} = \frac{e^4}{a^2 \cdot \frac{1}{2} m v_0^2} \left\{ \frac{1}{W_{\epsilon 1}} - \frac{1}{\frac{1}{2} m v_0^2} \right\},$$

d. h. sie stellt eine Kurve dar, die bei der Primärgeschwindigkeit

$$(7) \quad v_{0 \max} = 2 \sqrt{\frac{W_{\epsilon 1}}{m}}$$

— also bei der doppelten Ionisierungsspannung des Atoms — ein Maximum überschreitet mit einer Stoßausbeute:

$$(8) \quad F(v_0)_1 \max = \frac{e^4}{4 \cdot a^2 \cdot W_{\epsilon 1}^2}.$$

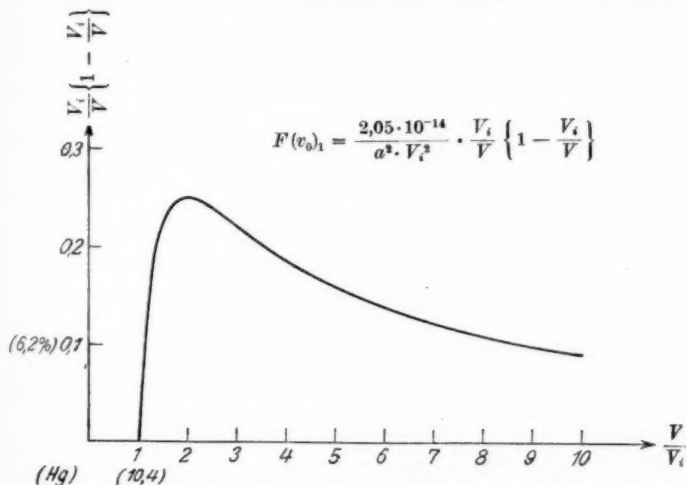
Fig. 1 macht den Kurvenverlauf im einzelnen klar; in ihr ist, um von der Wahl der Atomsorte unabhängig zu sein, das Verhältnis $\frac{\text{Voltgeschwindigkeit } V}{\text{Ionisierungsspannung } V_i}$ als Abszisse aufgetragen, dementsprechend (6) unter Einsetzen der Zahlenwerte in die Form gebracht:

$$(6a) \quad F(v_0)_1 = \frac{2,05 \cdot 10^{-14}}{a^2 \cdot V_i^2} \cdot \frac{V_i}{V} \left\{ 1 - \frac{V_i}{V} \right\}$$

und $\frac{V_i}{V} \left\{ 1 - \frac{V_i}{V} \right\}$ als Ordinatenfunktion gewählt worden. Alle Spannungen sind in Volt einzusetzen.

Um an einem Beispiel die wirklichen Größen anzugeben, sind in Klammer für das Hg-Atom die tatsächlichen Zahlenwerte beigelegt, berechnet mit der Ionisierungsspannung V_i von 10,4 Volt und einem Atomradius $a = 1,75 \cdot 10^{-8}$ cm. Danach wäre für Hg eine maximale Stoßausbeute von 15,5 Proz. bei 20,8 Volt Elektronen-Stoßgeschwindigkeit zu erwarten.

Gegenüber dieser Aussage erhebt sich sofort das Bedenken, ob dank der einschränkenden Bedingung (3) die Aus-



beutekurve bei so niedrigen Voltgeschwindigkeiten noch Gültigkeit beanspruchen kann. Um dies zu entscheiden, präzisieren wir den Begriff „Stoßdauer“ näher, entsprechend der Definition, die Thomson(5) und Bohr(6) in ihren Theorien der Bremsung elektrischer Partikel benutzen: Stoßdauer ist die Zeit, in welcher das Stoßelektron eine Länge von der Größe des Stoßparameters durchleitet. Zur Ermittlung dieses Zeitelementes ist im vorliegenden Fall allerdings nicht wie dort die Anfangsgeschwindigkeit des Elektrons v_0 zugrunde zu legen, vielmehr wird man, da beim Stoßmaximum die halbe Elektronen-

Energie zur Ionisierung verwandt wird und auch noch kinetische Energie auf das Sekundärelektron übertragen werden kann, $\frac{1}{2}v_0$ als vernünftiges Maß ansehen dürfen. Bedingung (3) erhält so die Form:

$$(3a) \quad \frac{2p_1}{v_0} \leq \frac{1}{v_1};$$

v_1 bedeutet hier die Umlauffrequenz des Valenzelektrons, berechnet aus dem Modell eines harmonischen Oszillators als $v_1 = \frac{W_i}{h}$.

Setzt man den zum Ausbeutemaximum gehörenden maximalen Stoßparameter in (3a) ein, so folgt für die zugehörige Stoßgeschwindigkeit die einschränkende Bedingung:

$$(9) \quad v_{0 \max} \geq \frac{e^2}{h} = 3,5 \cdot 10^7 \text{ cm/sec.}$$

Da die Voltgeschwindigkeit eines Elektrons sich berechnet zu $v_0 = 5,9 \cdot 10^7 \sqrt{V_{\text{Volt}}}$, bestände für Hg die Ungleichung: $5,5 \geq 1$; eine völlige Vernachlässigung der inneratomaren Bindungen unterhalb des Maximums ist also sicher unstatthaft. Nichterfüllung der Bedingung (3) bedeutet: Das Sekundärelektron kann während des Stoßaktes etwas dem Kraftfeldzug folgen, der Energieübertrag vom Primärelektron aus bleibt entsprechend geringer als berechnet. Weiter ist das Sekundärelektron im Anfangszustand nicht mehr als völlig ruhend zu betrachten, damit wird dem Thomsonschen Ansatz für kleinere Geschwindigkeiten mehr und mehr die Grundlage entzogen.

Zusammenfassend liefert die Modelltheorie so folgende Aussagen:

1. Die Ionisierungsfunktion eines Atoms kommt durch Überlagerung der Ionisierungsfunktionen seiner Einzelelektronen zustande; wird sie empirisch unter Einhalten gewisser Bedingungen gemessen, so läßt sie sich in diese Einzelbestandteile zerlegen.

2. Die Ionisierungsfunktion eines bestimmten Atomelektrons stellt nach (6) bzw. Fig. 1 einen Kurvenzug mit einem Maximum dar; dies Ausbeutemaximum liegt in erster Näherung bei der doppelten Ionisierungsspannung des Atomelektrons, seine Höhe läßt sich mit der entsprechenden Näherung berechnen. Für kleine Stoßgeschwindigkeiten werden entsprechend (3) die Grund-

annahmen und damit auch die Folgerungen der Modelltheorie mehr und mehr ungültig. Diese Grundannahmen waren, drastisch ausgedrückt: Die einzelnen Atomelektronen sind im Raume angenagelt zu denken mit einer durch ihre Ionisierungsspannung V_i gegebenen Festigkeit. Das Stoßelektron tritt mit jedem von ihnen in Wechselwirkung, als ob es „frei“ sei, d. h. der Einfluß des Atomrestes kommt nur in der Bindungsfestigkeit V_i zum Ausdruck.

3. Die maximale Stoßausbeute steigt nach (8) mit sinkender Ionisierungsspannung und — da nur gaskinetische Treffer gezählt werden — mit sinkendem gaskinetischen Querschnitt. Für sehr hohe Elektronengeschwindigkeiten ist eine Ionisierbarkeit proportional zur Anzahl der Atomelektronen zu erwarten, da — wie Fig. 1 erkennen läßt — sich weit hinter dem Maximum die Ausbeuten für die einzelnen Atomelektronen aneinander angleichen. Dies ist auch experimentell beobachtet, wie die kritische Zusammenstellung bei Lenard „Kathodenstrahlen S. 148“ zeigt.

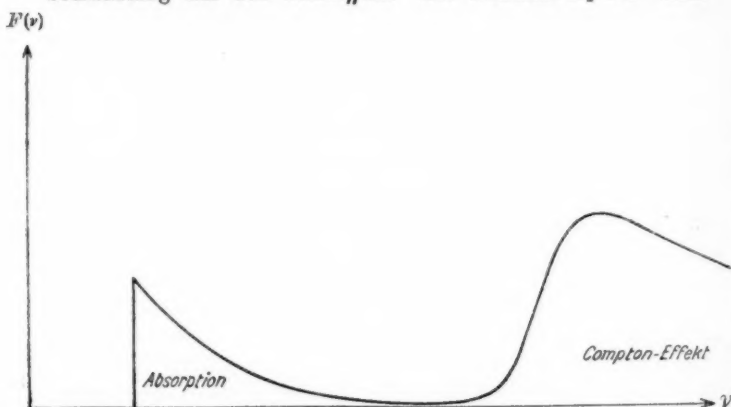
b) Lichteinstrahlung und Elektronenstoß

Die Modelltheorie versagt nach Bedingung (3), wenn sich die Elektronenbindung fühlbar macht, also in der Nachbarschaft der Ionisationsstufen. Im folgenden seien daher ganz kurz einige Überlegungen skizziert, welche durch die Verwandtschaft zwischen Lichteinstrahlung und Elektronenstoß nahegelegt werden und durch ihre Aussagen die Modellbetrachtung ergänzen können.

Der Zusammenprall: Stoßelektron—„freies“ Atomelektron in der unter a) gegebenen Behandlungsweise ist vom Lichtquantenstandpunkt aus als *Elektronen-Comptonprozeß* zu bezeichnen. Diese Analogie tritt nicht nur hervor in der mechanischen Diskussion des Comptoneffektes als eines elastischen Stoßvorganges zwischen Lichtquant und Elektron unter Wahrung der Erhaltungssätze [Compton(7) und Debye(8)], sie wird auch von quantenmechanischer Seite aus deutlich, wie kürzlich Elsasser(4) an der Verwandtschaft der von ihm abgeleiteten Störungsmatrix mit der Lichtmatrix aus Wentzels Behandlung des Comptoneffekts(9) erkannte. Für unser Thema liefert diese Parallele keine wesentlich neuen Gesichtspunkte,

weil für den Comptoneffekt selbst die Frage nach der Ausbeute an Streuelekttronen als Funktion der Primärfrequenz noch nicht voll geklärt ist. Immerhin aber kann man aus dem Gang des Streukoeffizienten (10) und seiner Abhängigkeit von der Elektronenbindung (11, 12) wohl schließen, daß die Gestalt der Ionisierungsfunktion im Prinzip der in Fig. 1 gegebenen Ausbeutekurve des Elektronenstoßfalles entspricht.

Auf neues Gebiet führt die Ausdehnung der Analogie-betrachtung auf den *Photoeffekt*. Die Photoabsorption wirkt



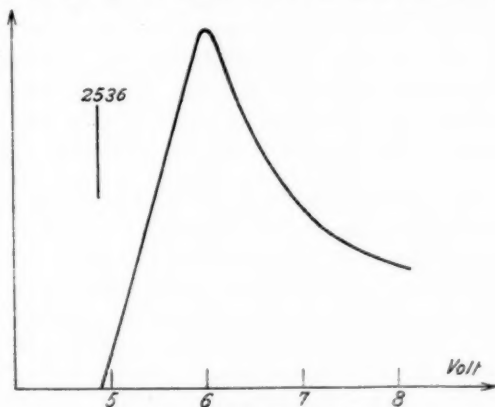
Die Ionisierungsfunktion für Lichteinstrahlung
(Relativhöhe der Maxima willkürlich angenommen)

Fig 2

sich im Spektrum durch ein Kontinuum aus, das an der Seriergrenze mit maximaler Intensität einsetzt und nach kurzen Wellen im Röntgengebiet etwa mit λ^3 (13, 14), im optischen Gebiet vielleicht noch steiler (15), abfällt. Die Ionisierungsfunktion durch Lichteinstrahlung $F(v) = \frac{\text{absorbierte}}{\text{Atom treffende}} \text{ Quanten}$ läßt sich daher zusammenfassend etwa durch Fig. 2 veranschaulichen, in der natürlich die relative Höhe der beiden Maxima willkürlich angenommen ist, da experimentelle Unterlagen fehlen. Es fragt sich jetzt, ob wir — entsprechend wie dem Comptonmaximum das von der Modelltheorie vorausgesagte Maximum in Fig. 1 zuzuordnen war — auch für das Absorp-

tionsmaximum der Lichteinstrahlung ein Analogon im Fall des Elektronenstoßes erwarten sollten.

Lichtabsorption und Elektronenstoß scheinen sich durch zweierlei charakteristisch zu unterscheiden: 1. Das Lichtquant wirkt, wie wir aus der Wellenvorstellung her wissen, praktisch nur auf das Dipolmoment des beteiligten Atoms; das Elektron hingegen verzerrt mit inhomogener, zu außerordentlich hohen Momentanwerten ansteigender Feldstärke den ganzen Atombau und regt entsprechend auch die höheren Atommomente an.



Anregung der Hg-Linie 2536 durch Einstrahlung
und durch Stoß

Fig. 3

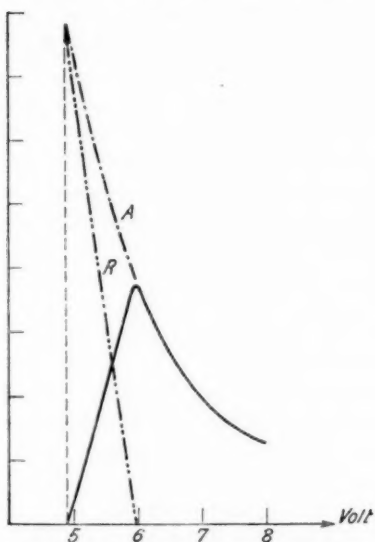
2. Der Absorptionsakt vernichtet das Lichtquant als solches bis zur etwaigen Reemission, das Elektron hingegen überlebt mit Ladung und Ruhmasse den Zusammenstoß. — Die experimentellen Folgen so unterschiedlichen Verhaltens sind im Fall der Anregung einer Spektrallinie bekannt: Fig. 3 stellt die Lichtabsorption der Hg Interkombinationslinie 2536 schematisch ihrer von Hanle(2) gemessenen Elektronenstoßanregung gegenüber; scharfe Linienabsorption steht gegen eine resonanzartige „Anregungsfunktion“, die mit der Ausbeute Null im kritischen Potential einsetzt.

Die Frage, wie sich diese Unterschiede im Verlauf der Ionisierungsfunktion auswirken werden, läßt sich nur so weit

beantworten, daß man die folgenden zwei Möglichkeiten zur experimentellen Entscheidung stellt:

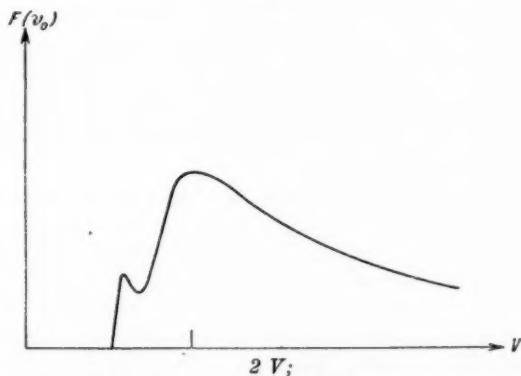
a) Das Kontinuum der Photoabsorption läßt sich aufgebaut denken aus einer unendlich dichten Folge von Absorptionslinien. Jeder dieser Linien ordnet sich entsprechend Fig. 3 eine Anregungsfunktion zu, die Ausbeute durch Stoßionisation erscheint als ihre Integralfunktion. Dann wäre, ganz roh gerechnet, als Analogon zum Absorptionskontinuum des Photoeffektes eine Ionisierungsfunktion zu erwarten, die an der Seriegrenze mit Null einsetzt, allmählich ansteigt und in der Nähe der doppelten Ionisierungsspannung ihr Maximum überschreitet. — Auf diese Möglichkeit ist von Franck(1) hingewiesen worden; ist sie in der Natur realisiert, so würde die Ausbeutekurve bei Überlagerung dieses Effektes mit dem der Modelltheorie doch etwa die in Fig. 1 gegebene Gestalt behalten.

b) Das unter a) vorgeschlagene Verfahren der Zerlegung des Absorptionskontinuums in Einzellinien *legt* bei seiner Anwendung auf den Elektronenstoß *den Energieaustausch zwischen Stoßelektron und Sekundärelektron in bestimmten Grenzen fest*. Seien beispielsweise die Anregungsfunktionen mit einer gleich großen wirksamen Abszissenbreite von 2 Volt vorgegeben, so kann das Stoßelektron aus einem ionisierenden Zusammenstoß nur mit einer Endgeschwindigkeit zwischen Null und 2 Volt hervorgehen, das Sekundärelektron bekommt den Rest des Überschusses als kinetische Energie. Will man einer derartigen Festlegung entgehen und den entscheidenden Unterschied in der Analogie darin erblicken, daß ein absorbiertes *Lichtquant seine volle Energie auf das Atomelektron übertragen muß*, das *Stoßelektron hingegen* den die Ionisationsspannung überschießenden Betrag zwischen sich und dem Sekundärelektron *irgendwie teilen kann*, so läßt sich die Parallele zur Lichtabsorption anders ziehen durch folgende Interpretation der Anregungsfunktion: dank seiner verzerrenden Wirkung auf den Atombau stellt das Stoßelektron augenblicksweise dem getroffenen Atom einen die Anregungsspannung überschreitenden Energiebetrag zur Verfügung, der Überschußanteil wird mit Rückgang der Deformation adiabatisch zurückgeliefert. Dadurch verlängert sich für Stöße, die nur zur An-



Die Anregungsfunktion der Linie 2536, aufgefaßt als Differenz von Anregungswahrscheinlichkeit A und der Wahrscheinlichkeit einer elastischen Reflexion („inneren“ Rekombination) R

Fig. 4



Theoretisch möglicher Verlauf der Ionisierungsfunktion beim Elektronenstoß gegen ein bestimmtes Atomelektron

Fig. 5

regung energetisch gerade ausreichen, die Verweilzeit in der Wirkungssphäre des Atoms derart, daß Rekombination, d. h. elastische Reflexion eintritt. Der Außenbeobachter registriert daher eine mit der Ausbeute Null einsetzende resonanzartige „Anregungsfunktion“, während er tatsächlich nur die *Differenz* mißt zwischen der Anregungswahrscheinlichkeit A und der Wahrscheinlichkeit einer „inneren“ Rekombination R (Fig. 4).

Wird diese Deutung angenommen, so liegen nur an der Seriegrenze die Verhältnisse für Anregung und Ionisierung entsprechend, nach höheren Energien zu geht der Stoßelektronenvorgang in das Analogon zum Comptoneffekt am immer loser gebundenen Elektron über. *Dem Absorptionskontinuum würde so eine relativ schnell hinter der Ionisierungsgrenze zu einem Maximum aufsteigende Ausbeutezacke entsprechen*, die nach höheren Spannungen zu in die Kurve unserer Modelltheorie einmündet und ihre durch die Existenz von Quantenzuständen bewirkte Modifikation beschreibt. Diese Alternative stellt Fig. 5 dar; zwischen Fig. 1 und Fig. 5 kann nur das Experiment entscheiden.

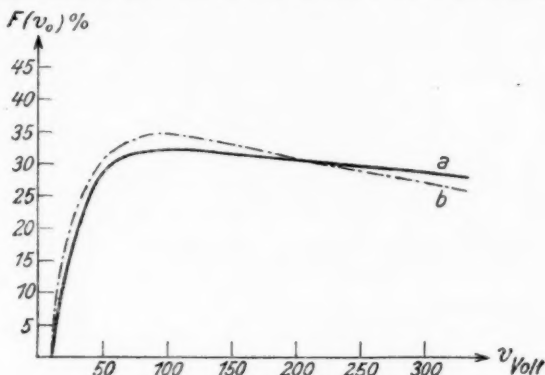
Auf alle Fälle scheint sicher zu sein, daß man *kein direktes Abbild des Absorptionskontinuums der Lichteinstrahlung in der Ionisierungsfunktion des Elektronenstoßes* finden sollte.

II. Diskussion der bisher vorliegenden experimentellen Resultate

Unsere theoretischen Überlegungen finden nur auf atomare Gase direkt Anwendung. Deshalb sei im folgenden nur von den vorliegenden Messungen im Hg-Dampf gesprochen, mit denen sich die neuesten und methodisch sichersten Untersuchungen beschäftigen.

Fig. 6 zeigt den Gang der Ionisierungsfunktion, wie er in Kurve *a* von K. T. Compton und C. C. van Voorhis (16), in Kurve *b* von T. J. Jones (17) festgelegt wurde. Die Resultate stehen in guter Übereinstimmung miteinander und ergeben die bisher immer für Gase gefundene Ausbeutecharakteristik: Einsatz mit Null an der Ionisationsgrenze, relativ steiler, monotoner Anstieg zu einem Maximum (hier bei 100 bzw. 90 Volt), nach höheren Geschwindigkeiten allmählicher Abfall. Im Gegensatz dazu scheint etwas prinzipiell Neues Fig. 7 zu bringen, welche die relative Ionisierungsausbeute nach

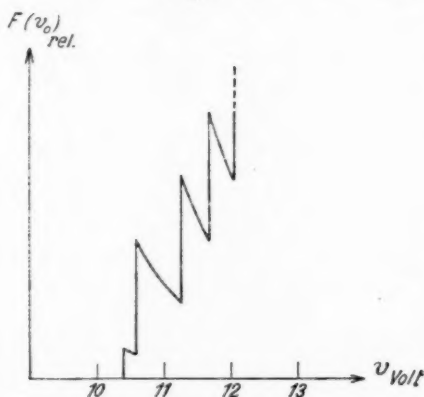
E. O. Lavrence (18) zeigt, gemessen unter besonders sauberen Bedingungen in einem nur 2 Volt sich über die Seriengrenze



Ionisierungsfunktion des Hg

Kurve a Compton und van Voorhis, Kurve b T. J. Jones

Fig. 6



Ionisierungsfunktion des Hg

Feinstruktur nach Lavrence

Fig. 7

erstreckenden Bereich. In diesem Diagramm zeigt sich eine unerwartete Feinstruktur, vier Ionisierungspotentiale in kurzer Folge und jedes mit einem Maximum der Ausbeute einsetzend.

Allen bisher versuchten Meßanordnungen ist das Grundprinzip gemeinsam: Ein Elektronenstrahl tritt in einen Stoßraum ein, gefüllt mit dem Versuchsgas unter geringem Druck; ein Teil der Elektronen macht ionisierende Zusammenstöße, die gebildeten Ionen werden durch ein Feld zu einer Sammелеlektrode getrieben, ferner wird die Intensität des Elektronenstrahles gemessen und aus beiden Strömen sowie gaskinetischen und geometrischen Überlegungen die Ionisierungsausbeute berechnet. — Wir wollen eine kurze Fehlerdiskussion dieser Methode versuchen und dann die Frage prüfen, wieweit bei den vorgelegten Messungen die Schwierigkeiten umgangen werden konnten, wieweit die Resultate etwas für oder gegen unser theoretisches Bild aussagen.

a) Fehlerdiskussion der Methode

Schrittweise erheben sich bei dem geschilderten Meßprinzip folgende Fragen:

1. Wie homogen ist der eintretende Elektronenstrahl nach Geschwindigkeits-Größe und -Richtung?

2. Wie stark wird diese Homogenität im Stoßraum gestört durch Elektronenreflexion und Feldeinflüsse?

3. Wie hoch ist die Zahl der gaskinetischen Zusammenstöße im Stoßraum? (Störfaktoren: Elektronenreflexion und Temperatureinfluß der Glühkathode auf den Gasdruck.)

4. Wieweit gelangen die im Gasraum gebildeten Ionen zum Kollektor? (Störfaktoren: Rekombination, geometrische und Feldbedingungen, Kontaktpotentiale.)

5. Wieweit gelangen Fremdionen oder Elektronen zum Kollektor? (Störfaktoren: Gasbefreiung und Ionenbildung durch Elektronenaufprall auf die Stoßraumwände, Elektronenreflexion und -diffusion.)

6. Wieweit wirkt Photoeffekt am Ionenkollektor? Nur teilweise hängt die Beantwortung dieser Fragen von der speziell gewählten Versuchsanordnung allein ab, zum größeren Teil verlangt sie quantitative Kenntnisse über bestimmte physikalische Phänomene und die Abschätzung ihrer Störwirkung auf den vorliegenden Einzelfall. Uns sollen im folgenden kurz diese allgemeinen Gesichtspunkte beschäftigen.

a) *Elektronen-Reflexion und -Sekundäremission an Metallen*

Die Beschießung von Metalloberflächen durch Elektronen leitet Vorgänge von an sich außerordentlich komplexer Natur ein. Die beiderseitigen Kontrahenten bringen eine Reihe physikalischer Faktoren ins Spiel:

Elektron: Partikel kleinster Dimension, Wellennatur, Ladung, kinetische Energie;

Metall: Oberflächenschichten, Kristallstruktur, Atom-
bau, Potentialsprung, Leitungselektronen,

in deren überlagerndem Zusammenwirken sich die charakteristischen Einzelzüge leicht völlig verwischen. Experiment und Theorie beginnen erst in allerletzter Zeit mit dem Herausarbeiten der Grunderscheinungen.

Am leichtesten übersichtlich werden die Versuchsbedingungen bei der Wahl von *Einkristallen sauberer Oberfläche* als Zielscheibe und eines langsamen, homogenen Elektronenstrahles als Geschoß. Der Kristall wirkt als Beugungsgitter, es erscheinen die von Davisson und Germer (19) entdeckten de Broglieschen Intensitätsmaxima in der Winkelverteilung der reemittierten Primärelektronen entsprechend dem *Laue*diagramm der Röntgenspektroskopie. Der Potentialsprung vom Kristallinnern zum Vakuum und die auf ihn ansprechende Ladung des Elektrons macht sich dabei in einer Verschiebung der korrespondierenden Wellenlängen geltend (20).

Am *Vielkristall* sauberer Oberfläche sind entsprechend Erscheinungen in Art eines *Debye-Scherrer-Effektes* im Beugungsbild der Primärelektronen zu erwarten. Hierher gehören zweifellos die charakteristischen Richtungsmaxima, wie sie von Farnsworth (21) an Nickel-, Eisen-, Kupfer- und Silberblechen, von Petri (22) an Eisen, Nickel und Molybdenum, von Davis (23) am Kobalt erhalten werden. Mit einer solchen Verteilung der reemittierten Primärelektronen nach Vorzugsrichtungen sind natürlich keine ihr entsprechenden Energieverluste verknüpft; daher findet Farnsworth (21) in der Energieverteilungskurve dieser Sekundärelektronen keine Andeutung charakteristischer Extrema.

Außer diesen Primärelektronen, die Beugung, aber keinen merklichen Geschwindigkeitsverlust erleiden — daß ein solcher

doch eintritt, wird eine unten im experimentellen Teil gegebene Messung des Verfassers zeigen —, sind Sekundärelektronen auf Grund von zweierlei Arten von Energieverlusten zu erwarten: a) Das eingeschossene Elektron verliert seine Energie teilweise oder ganz *thermisch* an das Metall, entsprechend kommen lokal hoch erhitzte Punkte der Metalloberfläche genau wie bei der Kathodenzerstäubung (24) zur Glühелеktronenemission. b) Das eingeschossene Elektron ionisiert eines der Gitteratome, es tritt Röntgenstrahlung und Photoemission von Elektronen auf. Dieser Prozeß ist von Krefft (25) an der durch Elektronen am Wolfram ausgelösten Kathodenstrahlung beobachtet und von Richardson (26) in seiner Koinzidenz mit den von ihm gemessenen „weichen“ Röntgenstrahlungsniveaus gesichert und weiter diskutiert worden.

Kommen *Oberflächenschichten* hinzu, so werden die Richtungsmaxima der Elektronenbeugung mehr oder weniger verwischt, weiter wird durch Änderung der Austrittsarbeit bzw. durch Auftreten eines Potentialsprungs in der Oberfläche die „wahre“ Sekundäremission beeinflusst. Für die Thermionenemission ist dieser Fall näher durch Nordheim (27) in einer quantenmechanischen Diskussion des Elektronenreflexionskoeffizienten behandelt worden. Seine Folgerungen sind allerdings nur für Elektronen *thermischer* Geschwindigkeit verbindlich und experimentell prüfbar.

Für unsere Fehlerdiskussion lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Für niedrige Elektronengeschwindigkeiten (bis etwa 30 Volt) und reine Metalloberflächen haben wir mit Beugungserscheinungen der Primärelektronen zu rechnen, die sich in scharfen Maxima und Minima der reflektierten Elektronengruppe äußern können und Reflexionsausbeuten bis 70 Proz. [am Co gemessener (23) bisheriger Höchstwert] liefern. Zu dieser „reflektierten“ Primärgruppe tritt mit steigender Voltgeschwindigkeit der einfallenden Elektronen eine *Sekundärgruppe langsamer „ausgelöster“ Elektronen* (breit über einige Volt verteilt), deren Intensität gegenüber der zurückgehenden ersten Gruppe bald ausschlaggebend hervortritt und für Wo z. B. bei etwa 250 Volt zum Primärstrahl das Verhältnis 1:1 erreicht (25). Steigende Tiefenwirkung der Primärelektronen

begrenzt später die Ausbeute. Zwischen diesen beiden Elektronengruppen sind noch Elektronen aller möglichen Geschwindigkeiten eingestreut, teils unter Energieverlust reemittierte Primärelektronen, teils Photoelektronen. Oberflächenschichten auf dem Metall drücken die Bedeutung der Primärgruppe und lassen die Sekundärgruppe normalerweise früher und mit erhöhter Ausbeute einsetzen. — Der Elektronenaufprall auf eine Metallfläche erregt ferner einen, gegenüber der Elektronensekundäremission relativ schwachen (26), *äußeren Photoeffekt*, sowie *Metallzerstäubung*. Schließlich scheint auch die Möglichkeit einer *Emission positiver Ionen*, vor allem bei Vorhandensein von Adsorptionsschichten, nicht ausgeschlossen.

β) Die Homogenität von Elektronenstrahlen

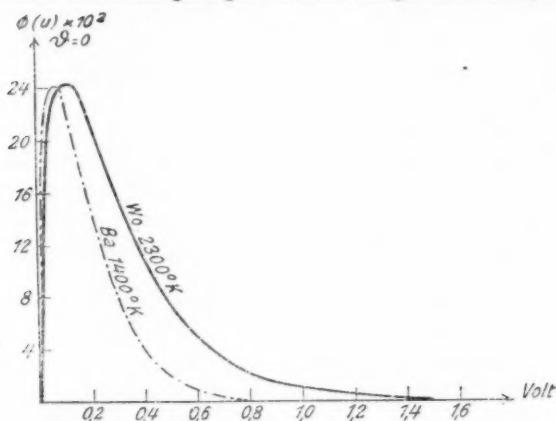
In der letzten Zeit sind wiederholt Beobachtungen mitgeteilt worden¹⁾, daß Elektronenstrahlen nach Durchlaufen einer wohldefinierten Potentialdifferenz nicht die erwartete Homogenität besaßen, sondern bei magnetischer Analyse ein breites Geschwindigkeitsband aus ungeklärter Ursache aufwiesen. Es sei im folgenden kurz auf die möglichen Gründe solcher Strahlhomogenität eingegangen, da ihr Auftreten von prinzipieller Bedeutung für die Bewertung von Resultaten ist.

1. Die *thermische Geschwindigkeitsverteilung* der Glüh-elektronen. Nach den letzten Anschauungen gehorchen die Leitungselektronen im Metallinnern als entartetes Gas der Fermistatistik(28); die Größe der Austrittsarbeit bedingt, daß Glüh-elektronen nur aus dem Maxwell'schen Ende der Geschwindigkeitsverteilungsfunktion stammen können, daher bleibt die Geschwindigkeitsverteilung der austretenden Thermionen — wie auch experimentell bewiesen (29) — klassisch statistisch.

Bei der Verwendung von Elektronenstrahlen liegt normalerweise das lineare Problem vor: Es ist nach Größe und Richtung die thermische Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen anzugeben, die von einer ebenen, senkrecht zur mittleren Strahlrichtung gelagerten, mehr oder weniger punkt-

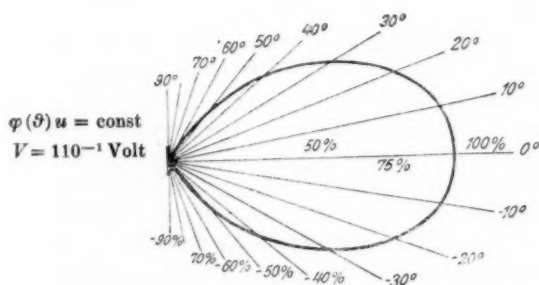
1) G. F. Brett und R. Whiddington, Nature 117. S. 365. 1926.

förmigen Glühkathode entsandt werden. Bezeichnet u die Vorwärtsgeschwindigkeit in der Strahlrichtung, $u/\cos \vartheta$ einen im Winkel ϑ zu ihr geneigten Geschwindigkeitsvektor gleicher



Geschwindigkeitsverteilung der von einer ebenen Glühkathode — Ba bei 1400° K und Wo bei 2300° K — senkrecht zur Oberfläche emittierten Elektronen

Fig. 8a



Richtungsverteilung der von einer ebenen Ba-Punktkathode mit einer Vorwärtskomponente von 0,1 Volt emittierten Glühelctronen

Fig. 8b

Vorwärtskomponente, so ist die Geschwindigkeitsverteilung bei voller Ausnutzung der Emission (Sättigung) gegeben durch die Verteilungsfunktion:

$$(15) \quad \varphi(u, \vartheta) = \sqrt{\frac{3}{2\pi \cdot c^2}} u \cdot \cos \vartheta e^{-\frac{3u^2}{2c^2 \cdot \cos^2 \vartheta}}.$$

($c^2 = \frac{3kT}{m}$ nach Gleichverteilungssatz). Fig. 8a stellt für $\vartheta = 0$ diese Funktion dar, in Kurve 1 für eine Bariumkathode von 1400°K , in Kurve 2 für eine Wolframkathode von 2300°K ; Fig. 8b zeigt die Winkelemission für Ba bei einer Vorwärtskomponente von $\frac{1}{10}$ Volt.

Arbeitet man im *Raumladungsgebiet*, so ändert sich diese *Verteilung* weil nur die schnelleren Elektronen das vorgelagerte Potentialminimum überwinden können. Man hat in Fig. 8a die Ordinatenachse um die Höhe dieser Potentialschwelle in das Kurvenbild hineinzuschieben; da der Elektronenstrahl entsprechend homogener wird, empfiehlt sich das Arbeiten im *Raumladungsgebiet*, falls die Zugspannung nicht erheblich variiert werden muß.

2. *Der Einfluß von Beschleunigungsnetzen und Blenden.* Die Rückwirkung von Netzen und Blenden auf die skalare Geschwindigkeitsverteilung ist in a) implizite behandelt worden: Man hat Elektronenreflexion und Sekundäremission, sowie Photoeffekt möglichst weitgehend auszuschließen. Dementsprechend wird man zur Strahlbegrenzung nicht, wie früher oft geschehen, enge Führungsrohre wählen, sondern gelochte Diaphragmen, eingesetzt in weite Schutzzyylinder. An den Zugnetzen wählt man dünne Gitterdrähte, hat dabei aber zu berücksichtigen, daß bei großer Maschenweite und hoher Feldstärke ein merkbarer Potentialabfall um die Gitterdrähte in geschlossenen Äquipotentialflächen verläuft. Die hindurchschießenden Elektronen erhalten so nicht die volle Potentialdifferenz, es scheint ein *spannungsabhängiges Kontaktpotential* zu wirken.¹⁾

Jedes Zuggitter, vor allem in der zuletzt erwähnten, geometrischen Anordnung, verschlechtert außerdem die *Richtungshomogenität* des Elektronenstrahles erheblich; jedes überflüssige Beschleunigungsnetz ist daher zu vermeiden. Wo zur

1) *Anmerkung bei der Korrektur:* Es sei auf das neue Buch von N. Gemenoff und A. Walther: Die physikalischen Grundlagen der elektrischen Festigkeitslehre (Springer 1928) hingewiesen. In ihm werden die elektrischen Felder der Netze und Diaphragmen graphisch so behandelt, daß sich für den experimentell vorliegenden Einzelfall dieser Spannungsabfall in geschlossenen Äquipotentialflächen bestimmen läßt.

Raumladungszerstreuung und Verringerung des Durchgriffs zwei bis drei Beschleunigungsfelder — wie in den Mehrfachgitterröhren der Radiotechnik — nötig werden, empfehlen sich vielfach Lochblendenanordnungen, etwa in der von Farnsworth (30) angegebenen Form.

Die bestehende Richtungsstreuung ist bei allen Messungen der Geschwindigkeitsverteilung durch Gegenfelder in Rechnung zu stellen; vielfach ist mit Unrecht aus dem Abfall des Primärstromes bei Steigerung der Gegenspannung auf eine *skalare* Inhomogenität des Elektronenstrahles geschlossen worden.

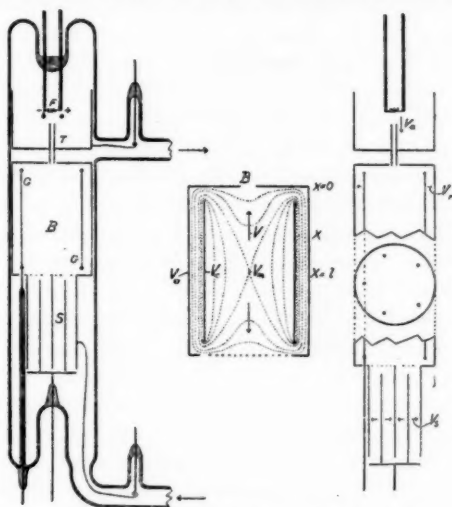
3. *Die weiteren Ursachen* für Störung der Homogenität bedürfen nur der Aufzählung ohne Diskussion: Das elektrische und magnetische Feld der Glühkathode, das magnetische Erdfeld, Störfelder in der Apparatur, Zusammenstöße mit Gasmolekülen und der im hochionisierten Gase von Langmuir (31) entdeckte und von Franck (32) als Dreierstoß gedeutete Geschwindigkeitsübertragungseffekt kommen fallweise in Frage.

b) Die Bedeutung der bisher vorliegenden experimentellen Resultate

Wir kehren zu den in Figg. 6 und 7 vorgelegten Meßresultaten zurück. In der Compton-van Voorhisschen Anordnung (Fig. 9) wird der Elektronenstrahl vom Glühdraht *F* durch das Führungsrohr *T* beschleunigt, macht seine Zusammenstöße im Stoßraum *B*, dessen Wände sich auf gleichem Potential mit *T* befinden, während der aus 5 Mo-Drähten von 0,5 mm bestehende Ionenkollektor *C* zur Abwehr der Primärelektronen negativer als *F* vorgespannt ist. Die Falle *S* soll den Elektronenstrahl dann absorbieren; der Hg-Dampfdruck wurde zwischen $1-5 \cdot 10^{-3}$ mm eingestellt durch Variieren der Zimmertemperatur und entsprechend keine flüssige Luftfalle verwendet. Die Länge des Stoßraumes entspricht der gaskinetischen freien Weglänge, also ist auf Mehrfachstöße keine Rücksicht zu nehmen; Raumladungseffekten in *B* wird durch geringe Primärstromstärke aus dem Wege gegangen, der Gasdruck im Stoßraum durch Benutzung der Anordnung als Ionisationsmanometer bestimmt.

Gegen die Anordnung ist einzuwenden: Der eintretende Elektronenstrahl muß durch Reflexion im Führungsrohr *T* er-

heftig über das geometrische Maß aufgespalten sein und für höhere Zugspannungen einen nicht zu vernachlässigenden Anteil an Sekundärelektronen enthalten, ebenso ist die Rückwärtsreflexion aus S nicht völlig vermeidbar. Die Zusammenstöße im Stoßraum erfolgen unter sehr verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten; durch scharfsinnige Diskussion der gemessenen integralen Ausbeute deduzieren die Verfasser die Ionisierungsfunktion (Kurve 6a). Diese kann wegen der vorliegenden Unsicherheiten in ihren Abszissenangaben nicht mehr



Die Anordnung Compton-van Voorhis

Fig. 9

angeben wollen als über einige Volt erstreckte Geschwindigkeitsmittelwerte. Dementsprechend mußte den Messungen jegliche Feinstruktur entgehen. Unsicherheiten von einigen Prozent sind endlich dadurch möglich, daß in stehendem Hg und ohne flüssige Luft gearbeitet wird; Ni als Wandmaterial ist überhaupt nicht voll zu entgasen und Hg scheint auf Verunreinigungen durch Molekülbildung viel empfindlicher zu reagieren als man früher annahm.

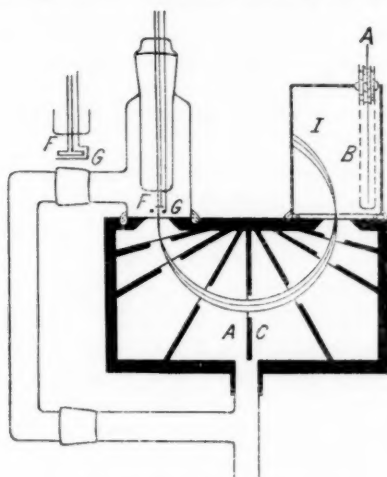
Sieht man Kurve 6a jetzt unter dem Gesichtspunkt an,

daß in ihr die in den geschilderten Grenzen unsichere Ionisierungsfunktion des Atoms vorliegt, so scheint sie mit unseren oben entwickelten theoretischen Vorstellungen leicht vereinbar: Die in Fig. 5 vorausgesehene Ausbeutezacke des Valenzelektrons ist, falls sie existiert, der Beobachtung entgangen, das Maximum bei der doppelten Ionisierungsspannung ist von den Verfassern als Knick gemessen, aber — wie sie schreiben — einem Störeffekt zugeschrieben und nicht berücksichtigt worden. Der folgende Abfall ist durch den Anstieg der Ausbeute an Hg^{++} verdeckt und überkompensiert, weil jedes dieser Ionen doppelt zählt. Zugleich lassen uns für diese Ionen unsere Ausbeutebetrachtungen, wie oben erwähnt, im Stich, da sie nur für Zweikörperprobleme gelten; man kann aber voraussehen, daß auch hier die Ausbeute ein nicht zu fern von der doppelten Ionisierungsspannung vom Hg^{++} (etwa 60 Volt) liegendes Maximum überschreiten dürfte. Kurve 6a ist also in keiner Weise unplausibel, wenn man die Resultate von Smith (33) hinzunimmt, daß im Massenspektrographen bei diesen höheren Spannungen das doppeltonisierte Hg-Atom ebenso stark auftritt wie das einfach geladene. Für die Kurve 6b, die von Jones unter erheblich verbesserten Bedingungen aufgenommen wurde, soweit Feldinhomogenität und Elektronenreflexion in Frage kommen, gilt prinzipiell dieselbe Bewertung.

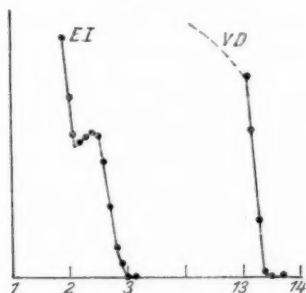
Die Lawrencesche Anordnung, mittels der die Feinstruktur (Fig. 7) gemessen wurde, ist in Fig. 10 abgebildet. Ihre Besonderheit besteht in der Verwendung eines magnetischen Analysators AC , der den aus Raumladungsgründen vom Glühdraht F durch G mit etwa 200 Volt beschleunigten und dann durch ein Gegenfeld am Eingangsschlitz wieder verzögerten Elektronenstrahl um 180° auf einem Kreis von 5 cm Radius umbiegt und stark homogenisiert. Mit recht scharfer oberer Geschwindigkeitsgrenze tritt der Strahl darauf in die Ionisationskammer I ein, in der die gebildeten Ionen auf dem von einem Netz B umgebenen Drahtkollektor A gesammelt werden. Zwischen I und B liegt ein schwaches, zwischen B und A ein so starkes Treibfeld, daß keine Elektronen den Auffänger erreichen können.

Die mit dieser Apparatur gewonnenen Resultate haben in Fig. 7 eigentlich schon eine theoretische Auswertung er-

fahren, indem Lawrence völlige Wesensgleichheit zwischen Ionisierung durch Lichtabsorption und Elektronenstoß annimmt und entsprechend die kritischen Potentiale mit einem



Die Anordnung von Lawrence
Fig. 10



Messungen von Lawrence
Fig. 11

Maximum der Ausbeute einsetzen läßt. Die Lage seiner Meßpunkte selbst — gegeben in Kurve EI der Fig. 11 mit der in VD gezeichneten Geschwindigkeitsverteilung des Elek-

tronenstrahles¹⁾ — verträgt auch eine Deutung in dem Sinne, daß die Ausbeute jeweils mit Null einsetzt und über einige Zehntel Volt zu einem Maximum ansteigt. Zur Diskussion steht also nur die Tatsache, daß fünf Ionisationspotentiale mit den Spannungen 10,40; 10,60; 11,29; 11,70 und 12,06 Volt sicher und anscheinend auch noch einige höher gelegene beobachtet wurden. Fest steht auf der anderen Seite, daß nur der erste Voltwert als Ionisationspotential des Hg spektroskopisch bekannt ist.

Bei Betrachten der Konstruktionszeichnung Fig. 10, in der die Ionisationskammer *I* gegen Elektronenreflexion völlig ungeschützt erscheint, möchte man an sich diese Diskrepanz, wie folgt, erklären: Lawrence mißt neben dem eigentlichen Ionisationspotential des Hg-Atoms kritische Wandpotentiale, Maxima der Elektronenreflexion (vgl. oben die Fehlerdiskussion), die sich natürlich in einer verstärkten Ionisation geltend machen würden. Auch mag ein Knick einem Ionisationspotential des Hg-Moleküls zugehören: der geringe Prozentsatz an Molekülen im Quecksilberdampf spricht nicht dagegen, weil das Maximum sehr wohl als Zacke auf der „atomaren“ Ausbeutekurve aufsitzen könnte. Eine vorläufige Mitteilung von Morris (34) macht aber die Reflexionserklärung anscheinend hinfällig; in ihr wird festgestellt, daß in einer ganz anderen Apparatur die Ionisationspotentiale bei den Voltwerten: 10,4; 10,65; 11,35 und 11,8 Volt bestätigt wurden.

So muß man wohl den Quecksilberdampf selber verantwortlich machen, und es scheint sich nur noch folgender Ausweg zu bieten: Wie schon eben erwähnt, bedeuten die Maxima an sich nicht eine hohe Ausbeute des ihnen entsprechenden Ionisationsproduktes, sondern können als Zacken auf der monoton ansteigenden Ionisierungsfunktion (vgl. Modelltheorie) aufsitzen. Sie sind daher vielleicht der Ionisation metastabiler Atom- und Molekülzustände zuzuordnen. Diese Hypothese

1) Fig. 11 gibt Fig. 5 der Lawrence'schen Arbeit wieder. Auf Fig. 6 seiner Abhandlung, in der die Knicke noch schärfer auftreten, läßt sich die Diskussion nicht gründen, weil hier die zwei unteren kritischen Potentiale wegen Inkonzanz der Betriebsbedingungen der Beobachtung überhaupt entgingen. Damit dürfte die Beweiskraft dieser Kurve in Frage gestellt sein.

läßt sich an Hand einer kürzlich erschienenen Arbeit von Messenger (40) prüfen, welche die kritischen Potentiale des Hg noch einmal sorgfältig festlegt und die jedem zugeordnete Ausbeute an metastabilen Atomen bestimmt. Es heißt dort:

Tabelle 1

Volt	Typ	Ausbeute
4,70	$1s - 2p_3$	Mittel x
4,90	$1s - 2p_2$	Klein
5,25	Molekül	Mittel x
5,45	$1s - 2p_1$	Groß x
5,75	Molekül	Null
6,00	—	Groß x

usw.

Die vier mit x angezeichneten metastabilen Zustände könnten — durch einen ersten Elektronenstoß gebildet — in einem zweiten Zusammenstoß in einen der beiden Resonanzniveaus des Hg^+ -Ions übergehen, deren Höhe sich nach Carroll (41) berechnet zu:

	λ	Volt
$1s - 2p_1$	1649,85 ÅE.	7,5
$1s - 2p_2$	1942,3	6,35

Bilden wir die Differenz der metastabilen Zustände gegen das p_2 -Niveau des Hg^+ , so folgt:

$$12,05; \quad 11,50 + D; \quad 11,30; \quad 10,75$$

als kritischer Voltwert für diese indirekten Ionisationsprozesse; Lawrence hatte

$$12,06; \quad 11,70; \quad 11,29; \quad 10,60$$

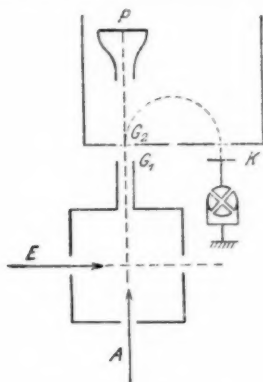
gemessen. Berücksichtigt man, daß die Dissoziationsarbeit für die Hg-Molekel — (D) — nur Zehntel Volt betragen kann, so ist die Übereinstimmung so eng, daß man bis zum Beweis des Gegenteiles annehmen möchte: *Die von Lawrence beobachteten kritischen Potentiale oberhalb der Ionisierungsspannung der Hg-Atome sind der Ionisierung metastabiler Atom- und Molekülzustände zuzuordnen.*

Die bisher vorliegenden experimentellen Resultate stehen also nicht im Gegensatz zu unseren theoretischen Vorstellungen, aber sie können auch nicht als Stütze, sondern

nur als in ihrem Rahmen zwanglos deutbar bezeichnet werden. Eine wirkliche Entscheidung läßt sich nur herbeiführen durch Messungen, die hohes Auflösungsvermögen mit einer quantitativen Ausbeutebestimmung der einzelnen Ionisationsstufen vereinen. In dieser Richtung will der Verfasser im folgenden vorgehen und dafür das Problem mit einem neuen Meßverfahren angreifen.

III. Eine neue experimentelle Methode

Die vom Verfasser gewählte Methode — im Prinzip sehr einfach — ist schematisch in Fig. 12 dargestellt: Ein Atomstrahl A wird im feldfreien Raum von einem Elektronenstrahl E homogener Geschwindigkeit senkrecht durchsetzt. Die durch Zusammenstoß gebildeten Ionen fliegen im Atomstrahl mit ihrer thermischen Geschwindigkeit, zusätzlich des beim Stoß erhaltenen Impulsanteils, weiter, treten durch die Netze G_1 und G_2 in einen Massenspektrographen ein und werden auf dem Ionenkollektor K zur Messung gebracht. Der nichtionisierte Anteil des Atomstrahles wird im Auffänger P ausgefroren.



Die neue Anordnung

Fig. 12

Theoretisch vermeidet diese Methode alle früher aufgezählten, den Stoßraum angehenden Fehlerquellen: Kein Treibfeld kann die Homogenität des Elektronenstrahles stören; Elektronenreflexion spielt praktisch keine Rolle, weil bei geeigneter Dimensionierung des Auffängers die Wahrscheinlichkeit, daß ein reflektiertes Elektron die Strahlbahn kreuzt, äußerst klein wird. Demnach ist die gaskinetische Stoßzahl genau angebbar, da die Atomstrahldichte zu berechnen, die Elektronenstrahldichte zu messen ist. Der Ionenkollektor liegt außerhalb jeder Photoeinwirkung und ist vor Streuelektronen durch das Magnetfeld geschützt. Fremdionen werden durch den Massenspektrographen ausgesiebt, das

Strömen des Molekularstrahles bürgt für die Reinheit des Versuchsgases.

Dreierlei Bedenken kann man auf der anderen Seite gegen die Methode geltend machen: 1. Der Metaldampf kann sich beim Überdestillieren in einer anderen Modifikation befinden als im Gleichgewichtszustand. Lichtelektrische Versuche von Lawrence an Kaliumstrahlen (35) weisen darauf hin, daß in diesem Fall das Metall in molekularem Zustand ist. Bei der sehr kleinen Dissoziationsarbeit des Quecksilbermoleküls läßt sich jedoch für Hg-Strahlen kaum ein ähnliches Verhalten erwarten. 2. Dank der Abwesenheit eines Treibfeldes ist die Flugzeit der Ionen bis zum Auffangkolektor stark verlängert und Rekombination könnte merklich werden. 3. Kontaktpotentiale der Stoßraumwände, deren Einfluß schon bei Lawrences Versuchen stark bemerkt wird (18), können den ungestörten Austritt des Ionenstrahles aus dem Stoßraum hindern. — Punkt 2 und 3 sind keine prinzipiellen Einwände gegen die Methode, sondern bedingen nur experimentell zu berücksichtigende Fehlereinflüsse.

Um eine Vorstellung davon zu geben, welche Anforderungen die experimentelle Durchführung der Methode stellt, seien die Verhältnisse kurz für einen Hg-Atomstrahl durchgerechnet:

Gegeben ein Atomstrahlofen mit einem Spalt von 10 mm Länge und $\frac{1}{10}$ mm Breite. Die freie Weglänge der Hg-Atome werde, um Molekularströmung durch diesen Ofenschlitz f zu erhalten, auf etwa 0,04 mm bemessen, d. h. es werde mit einer Ofentemperatur T von 355°K und dementsprechend mit einem Hg-Dampfdruck p von 0,103 mm gearbeitet. Bedeutet M das Atomgewicht des Quecksilbers, so entströmt dem Ofen sekundlich eine Dampfmenge L (36):

$$L = \frac{5,8 \cdot 10^{-2}}{\sqrt{M \cdot T}} \cdot p \cdot f \text{ Mol/sec} = 2,25 \cdot 10^{-7} \text{ Mol/sec.}$$

Von dieser gelangt durch den Abbildespalt, der $r = 4$ cm entfernt sein und dem Querschnitt $q = 1 \cdot 0,1 \text{ cm}^2$ aufweisen möge, in den Stoßraum der Anteil J :

$$J = \frac{q}{\pi \cdot r^2} L = 4,5 \cdot 10^{-10} \text{ Mol/sec} = 2,73 \cdot 10^{14} \text{ Mol/sec.}$$

Da die Atome aus dem Ofen mit Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung entweichen, haben sie in unserem Beispiel eine mittlere Geschwindigkeit von $2,1 \cdot 10^4$ cm/sec; entsprechend befinden sich auf 1 cm Wegstrecke im Stoßraum $1,3 \cdot 10^{10}$ Hg-Atome. Sei die Kreuzungsstelle von Atom- und Elektronenstrahl 4 cm hinter dem Abbildespalt gelegen und demnach der Atomstrahl von einer Breite $b' = 2$ mm, so entspricht die Strahldichte hier nur der eines Gases vom Druck

$$p' = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mm.}$$

Ist im Stoßraum außer dem Atomstrahl noch ein Restgas vom Druck p'' vorhanden, das den ganzen Raum ungeordnet erfüllt und in der Länge $b'' = 2$ cm vom Elektronenstrahl ionisierend durchsetzt wird, so ist das Verhältnis der Molekularstrahlionen zu den in den Massenspektrographen eindiffundierenden Fremddionen gegeben durch

$$\frac{N'}{N''} = \frac{p' b'}{p'' b''} \cdot \frac{4 \pi r^2}{q'}.$$

Bei einem Austrittsquerschnitt q' des oberen Spaltes von $1,05 \text{ cm}^2$ würde das bei einer Austrittsspaltentfernung von $r' = 4$ cm bedeuten, daß man für einen Restgasdruck p' von $1 \cdot 10^{-6}$ mm noch mit etwa 1,5 Proz. Störionen zu rechnen hat. Wenn auch der Massenspektrograph Fremdgasionen weitgehend beseitigt, zeigt die Überlegung doch, welche hohen Anforderungen an ein gutes Vakuum bei unserer Methode zu stellen sind. Das hat unter anderem die unangenehme Folge, daß nicht wie in der alten Methode die Raumladung an der Elektronenquelle durch Gasionen neutralisiert werden kann.

In welcher Größenordnung sind nun die Ionenströme zu erwarten? Wir entnehmen aus der ersten Arbeit von Compton und van Voorhis (16) als mittlere Angabe, daß von einem Elektron im Hg-Dampf bei 1 mm Druck längs eines Weges von 1 cm etwa 10 Ionen geformt werden. In unserem Fall wären danach $3 \cdot 10^5$ Elektronen zur Erzielung eines ionisierenden Treffers zu verschießen; bei 1 Mikroampere Arbeitsstrom, d. h. einem Elektronenfluß von $6,3 \cdot 10^{12}$ Elektronen/sec würde ein Ionenstrom von $4,8 \cdot 10^{-12}$ Ampere geformt. Dieser Ionenstrom tritt als gerichteter Strahl mit thermischer Geschwindigkeit aus dem Stoßraum aus, eine Steigerung des Elektronenstromes auf Milliampere scheint möglich. Damit

könnte unsere Methode sehr wohl, falls die experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden sind, zum Studium von Ionenstoßfragen herangezogen werden.

Ein weiterer Punkt von prinzipiellem Interesse ist vielleicht noch mit der Methode experimentell anzugreifen, die Frage nach dem *Impulsübertrag* auf das Atom beim ionisierenden Elektronenstoß. Nach unseren Modellvorstellungen ist zu erwarten, daß für langsame Elektronen der Atomrumpf einen erheblichen Anteil des Impulses übernimmt, für hohe Geschwindigkeiten hingegen sich der nötige Impulsaustausch praktisch nur zwischen Stoßelektron und „freiem“ Atomelektron vollzieht. Im Experiment würde das an der über das geometrische Maß hinausgehenden Aufspaltung des Ionenstrahles zu verfolgen sein, die allerdings wegen der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung der Atome nicht scharf ist aber einseitig gerichtet und dadurch differentieller Messung zugänglich. Natürlich ist für die Ausbeutemessungen an sich schon die Strahlaufspaltung durch geeignete Dimensionierung des Austrittsspaltes in Rechnung zu stellen.

IV. Erste experimentelle Durchführung der neuen Methode

Die unter III. skizzierte Atomstrahlmethode wurde vom Verfasser während seines International-Education-Board-fellowship's im Department of Physics in Berkeley (California) experimentell durchgearbeitet. Wegen der Kürze der zur Verfügung stehenden Zeit mußte auf die Verwendung eines Massenspektrographen verzichtet und die Zielsetzung verengt werden. *Die Arbeit wurde daher angesetzt in der Richtung, die experimentelle Brauchbarkeit der Methode überhaupt darzutun und im besonderen zu untersuchen, ob ein Maximum der Ausbeute in der Nähe der doppelten Ionisierungsspannung tatsächlich vorhanden ist.* Dies Programm wurde durchgeführt; im folgenden ist zuerst eine Einzelbeschreibung der wesentlichen Konstruktionsteile, dann eine Schilderung des allgemeinen Aufbaues, der Meßmethode und der Meßresultate gegeben.

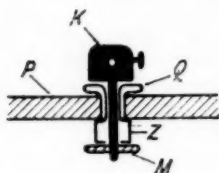
1. Die wesentlichen Konstruktionsteile

a) Der Atomstrahl-ofen

Für die Ofenkonstruktion war die Absicht maßgebend, mit einem einzigen Typ, wenn möglich, den gesamten Temperatur-

bereich zu beherrschen, der für die Erzeugung von Atomstrahlen verschiedenster Metalle in Frage kommt. Ferner mußte leichte Auswechselbarkeit der Tiegel und eine Zwangsjustierung des Ofenspaltes gegen den Abbildungsspalt gewährleistet sein. Dementsprechend baute sich der Ofen folgendermaßen auf (Fig. 13, Taf. XII):

Der eigentliche Ofenkörper *a* bestand aus einem zylindrischen Block V 2a-Stahl von 37 mm Durchmesser und 15 mm Höhe, zentral in Achsrichtung durchbohrt mit einem Loch von 12 mm lichter Weite. In die Umfangmitte war von außen eine Nut gedreht von 9 mm Breite und bis auf 1 mm Wandstärke an die Innenbohrung herangeführt; der Stahlkörper erhielt dadurch das Aussehen einer Garnrolle. In den mittleren Nutumfang wurden symmetrisch



Isolierte Durchführung

Fig. 14

sechs gerauhte Quarzstäbchen von je 2 mm Durchmesser, durch Gegenschrauben fixiert, eingesetzt, um sie herum — den Stahlkörper doppelt umlaufend — eine Wolframspirale geschlungen und mit ihren Enden an zwei isolierten Durchführungen befestigt. Die Form solcher Durchführungen, die auch an anderen

Konstruktionsteilen vielfach verwendet

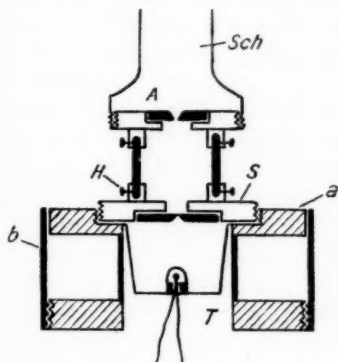
wurden, zeigt vorstehende Skizze (Fig. 14): Die Kontaktschraube *K* ist von der Metallplatte *P* durch ein isolierendes Quarzhütchen *Q* getrennt, das als Röhrchen mit oben übergreifender Auflagefläche geschliffen wurde. Unter *P* sitzt ein weiteres, flachgeschliffenes Quarzröhrchen *Z*, durch das der Schraubbolzen von *K* aus hindurchgreift; die Gegenmutter *M* klemmt alle Teile gegeneinander fest. Solche Durchführungen haben sich sehr gut bewährt und wurden bis herab zu etwa 1 mm Höhe bei 1 mm Durchmesser hergestellt. Für Orte, die keiner besonderen Erwärmung ausgesetzt waren, genügten vielfach auch Glasröhrchen mit Glimmergegenlager zur Isolation.

Die Ofendurchführungen wie auch der Stahlkörper selbst waren mit je einem Halterstift verschraubt und so aufsetzbar auf entsprechende Einschmelzdrähte der Glasapparatur. Die Wolframspirale war derart dimensioniert, daß der Ofen bei

110 Volt Klemmenspannung 450 Watt Heizleistung aufnahm. Um die Wärmeabstrahlung nach außen auf das der Ofentemperatur entsprechende Maß herabzudrücken, schraubte sich über die Nut ein Deckring *b*, der nur zwei schmale Schlitzte zur Beobachtung und Entgasung offen ließ.

In der oberen Ofenplatte war der Stahl konzentrisch zur Mittelbohrung auf 22 mm im Durchmesser 2 mm tief aus-

gedreht und in den schmalen Seitenrand Innengewinde geschnitten (vgl. Schnittzeichnung Fig. 15). So war das vertiefte Widerlager geschaffen für den Schmelztiegel *T* und das Schraubgewinde für den Spaltdeckel *S*, der den Tiegelerand zur Erzielung eines guten Wärmekontaktes gegen den Ofenkörper preßte und dem Metaldampf nur den Austritt durch den Ofenspalt freigab. Der Tiegel hing, etwas konisch gedreht, im übrigen frei im Ofenkörper; dadurch blieb seine Boden-



Schnitt durch den Atomstrahl-ofen

Fig. 15

fläche etwas kühler als der Spaltdeckel und Kondensation des Metaldampfes am Ofenschlitz wurde vermieden. In der Innenseite des Tiegelbodens blieb beim Ausdrehen ein Mittelzapfen stehen, der von außen her eine Bohrung mit Innengewinde aufnahm zur Einführung des Thermoelementes. Beim Versuch umschloß so der Metallinhalt des Tiegels den Zapfen mit Thermoelement völlig und sicherte eine zuverlässige Messung der maßgebenden Ofentemperatur. Die freien Enden des Thermoelementes waren in zwei aus dem gleichen Materialstück geschnittene Kupferschliffe *C* (vgl. Fig. 13) geklemmt, die in zwei Gegenschliffe der Glasapparatur gepaßt und in Eiswasser gesetzt wurden. Dadurch ließ sich ein Durchschmelzen der Drähte umgehen und leichte Auswechselbarkeit gewährleisten.

Die Spaltordnung ist aus Figg. 13 und 15 ersichtlich. Der Spaltdeckel *S* war, der lichten Weite der Ofenbohrung folgend,

1,5 mm tief ausgedreht; in diese Vertiefung wurden zwei Spaltbacken — durch je zwei Schrauben geklemmt und justiert — versenkt eingesetzt. In den Deckel selbst war ein Schlitz von 3·10 mm gesägt, den die Spaltbacken mit sorgfältig plan-geschliffenen Auflageflächen bis auf die gewünschte Breite sicher abschlossen. Mit dem Ofendeckel wurde starr und wärmeisolierend der abbildende Spalt *A* verbunden. Dazu waren 5,5 mm rechts und links von der Spaltmitte kleine Stahlhalter *H* eingesetzt, entsprechende Halter an der Fassung des Abbildespaltcs befestigt und beide Teile durch zwei sorgfältig eingeschliffene Quarzstäbchen verbunden. Die Justierung der Spalte gegeneinander geschah dann einfach durch optisches Anvisieren und Drehen von Spalt *A* in seiner Fassung. Die Spaltbreite wurde durch Einklemmen von Normalblechen eingestellt und mikroskopisch kontrolliert.

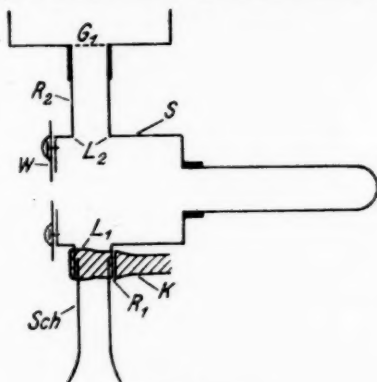
Mit dem Ofen in der geschilderten Form wurde leicht schon ohne volle Ausnutzung der Heizleistung Silber geschmolzen, auch ließ sich der Spalt frei von Kondensat halten. Durch die beschriebene Halteranordnung erfährt der Deckel allerdings eine unerwünschte Abkühlung, die den Wirkungsgrad des Ofens stark herabsetzt und bei Neukonstruktion zu vermeiden wäre.

b) Der Stoßraum

Vom Stoßraum, in dem sich Atom- und Elektronenstrahl kreuzen, war in erster Linie zu verlangen, daß er dem Metaldampf nur auf dem geometrisch erlaubten Wege den Zutritt gewährte und alle ihn treffenden Metallatome kondensierte. Weiter mußte er in elektrischer Hinsicht möglichst frei sein von Kontaktpotentialen, den Einfluß der Elektronenreflexion auf ein unschädliches Maß herabdrücken und eine sichere Messung des primären Elektronenstromes gewährleisten. Die endgültige Konstruktion sah daher folgendermaßen aus (Fig. 16):

Ein zylindrisches Kupferrohr *S* von 2,9 cm lichter Weite und 3,5 cm Länge, an beiden Enden durch fest verschraubte und verklemmte Kupferplatten geschlossen, bildete den eigentlichen Stoßraum. Für Ein- und Austritt des Atomstrahles waren, 1 cm von der einen Endfläche entfernt und mit 1 cm lichter Weite, zwei Löcher L_1 und L_2 genau einander gegenüberliegend gebohrt und außen um L_1 ein elliptisches, um

L_2 ein rundes Kupferrohr aufgesetzt. In das elliptische Rohr R_1 paßte sich federnd der Kupferschornstein *Sch* ein (vgl. auch Fig. 13), in dem der Atomstrahl vom Abbildungspalt zum Stoßraum geführt wurde. Außen preßte sich um R_1 eine Kupferklammer K , die ähnlich wie bei den Anordnungen der Sternschen Schule (37) von einem Dewargefäß aus die Temperatur der flüssigen Luft auf den ganzen Metallkörper übertrug und so für Beseitigung allen vagabundierenden Metaldampfes



Der Stoßraum

Fig. 16

sorgte. Auf das runde Rohr R_2 von 2,5 cm Länge war ein Kupferkörper aufgefügt, der ein den Stoßraum nach oben abschließendes Drahtgitter G_1 trug.

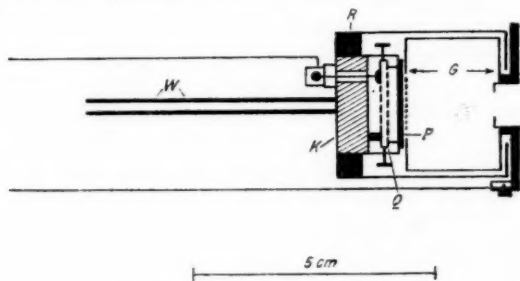
Die der Atomstrahlbahn nahegelegene Zylinderendfläche besaß eine Zentralbohrung von 9 mm Durchmesser; vor ihr nach außen fing eine isoliert verschraubte Kupferschutzscheibe W von 38 mm Durchmesser alle Streuelekttronen ab, den Eingang mit einer 7 mm Öffnung schützend. Um jede elektrische Beeinflussung des primären Elektronenstrahles zu vermeiden, wurden die Halteschrauben der Schutzscheibe durch übergeschraubte Kupferhütchen abgedeckt. Die bisher beschriebenen Teile sind gut in Fig. 17, Taf. XII zu sehen, die den Atomstrahlafen betriebsfertig mit aufgestecktem Stoßraum zeigt.

Die rückwärtige Zylinderendfläche besaß eine Zentralbohrung von 12 mm lichter Weite, in die ein Kupferansatz

von 5 cm Länge, hinten rund geschlossen, einzuschrauben war. Der primäre Elektronenstrahl fuhr nach Durchsetzen des Atomstrahles in diesen Ansatz hinein, so daß Sekundärelektronen nicht mehr in störendem Betrag in die Strahlbahn gelangen konnten.

c) *Der Elektronenofen*

An die Elektronenquelle waren Ansprüche in dreierlei Hinsicht zu stellen: Gewährleistung möglicher Homogenität bei der Erzeugung des Elektronenstrahles, Erhaltung dieser Homogenität bei der Beschleunigung der Elektronen, Unterbindung aller störenden Wärmeabstrahlung der Glühkathode,



Schnitt durch den Elektronenofen

Fig. 18

um Erwärmung der Apparaturteile und Gasabgabe der Wände zu verhindern. Dementsprechend sah die endgültige Konstruktion (Fig. 18), wie folgt, aus:

Eine Nickelplatte *P* von 16 mm Durchmesser diente als Äquipotential-Glühkathode; für diesen Verwendungszweck wurde sie auf der plangeschliffenen Vorderfläche mit metallischem Barium bedeckt und von der Rückseite durch die Strahlung einer Wolframspirale geheizt. Als Spiralhalter diente ein Quarzplättchen *Q*, länglich geschliffen und vierfach durchbohrt. Mittels zweier Bohrlöcher wurde die Nickelplatte *P* parallel auf *Q* verschraubt, in den beiden anderen waren die Endkontakte der Wolframspirale befestigt; die negative Stromzuführung behielt mit der Nickelplatte durch einen sehr dünnen Chromnickeldraht leitende Verbindung. — Die erforderliche

Emissionstemperatur von etwa 1100°C erreichte die Glühkathode leicht schon bei nur halber Belastung des Strahlers.

Dieses kleine Ofensystem war — mit drei Preßschrauben justierbar — in einen Kupferzylinder von 18 mm lichter Weite derart eingesetzt, daß die Elektrodenfläche genau zentriert und etwa $\frac{1}{2}$ mm aus dem Zylinderende vorgeschoben stand. Rückwärts im Zylinder stützte sich die negative Kontaktschraube der Heizspirale in kurzem Abstand gegen die Wand einer Wasserkammer *K*, die positive Stromzuführung lief durch einen Rohrtunnel der Wasserkammer isoliert nach hinten. Zwei Rohrleitungen *W* ließen in schnellem Strom das Kühlwasser durch *K* zirkulieren und dienten gleichzeitig als Halter für den Elektronenofen; über ihre Enden waren Kupferschliffe geschraubt und in Gegenschliffe der Glasapparatur eingeschoben.

Um die Wärmestrahlung abzufangen, die jetzt noch von der geheizten Elektrode nach vorne ging und aus dem 1 mm breiten Spalt zwischen Elektrode und Kupferwand entweichen konnte, trug die Wasserkammer einen breiten Kupferführungsring *R* mit Außengewinde. Über diesen wurde ein Kupferzylinder geschraubt, der — den bisherigen Ofenaufbau umschließend — noch etwa 20 mm über die Elektrode hinausragte und in Front nur eine Öffnung von 16 mm freiließ. In diese war als Schlußstück der Anordnung das Beschleunigungsgitter *G* isoliert eingehängt. Fig. 18 läßt seine Form erkennen: Ein dünner Kupferkasten, dessen Front in einer Kreisfläche von etwa 8 mm Durchmesser durch 0,3 mm weite Bohrungen dicht durchlöchert ist, der sich im übrigen eng an die wassergekühlte Wand anlegt, vorne einen Blendendurchlaß von 7 mm Durchmesser bildet und auch noch die Außenfront des Kühlmantels völlig deckt.

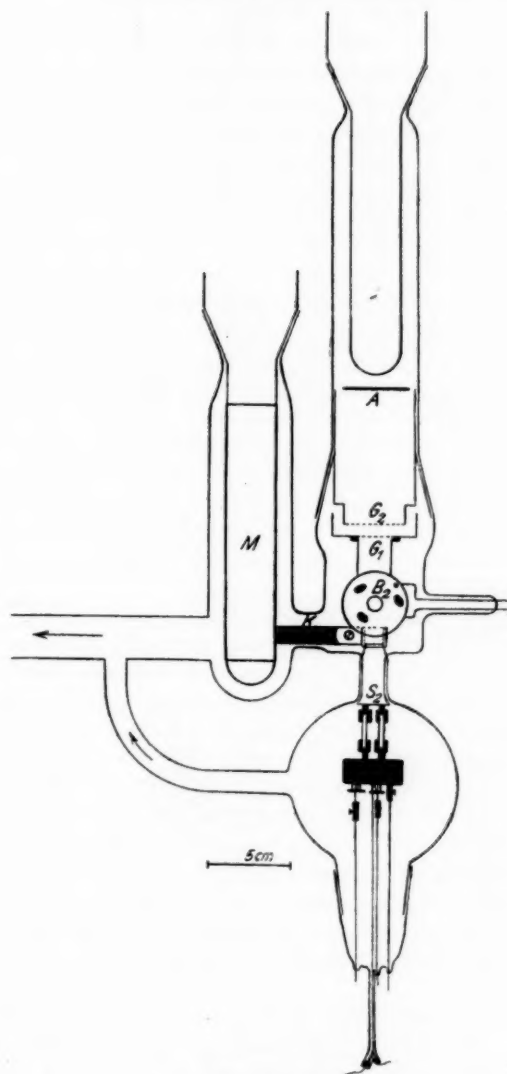
Die Gewinde und Flächen waren laufend auf der Bank gedreht; so ließ sich nach einmaliger Justierung die Garantie geben, daß sich bei Aufschrauben des Kühlmantels über *R* das Beschleunigungsnetz parallel zur Kathode einstellt. Entsprechend kann der Abstand von dieser zur stärkeren Überwindung der Raumladung bis auf etwa 1 mm verkürzt werden. Vom Einbau mehrerer Netze zur Raumladungszerstreuung wurde nach längeren Vorversuchen im Interesse der Strahl-

homogenität Abstand genommen. — In der gewählten Anordnung sind die Verhältnisse völlig eindeutig und übersichtlich; Elektronen, die in den Raum G eintreten, sind allen weiteren Feldwirkungen entzogen, reflektierte Elektronen können nur in verschwindendem Prozentsatz den Elektronenofen verlassen.

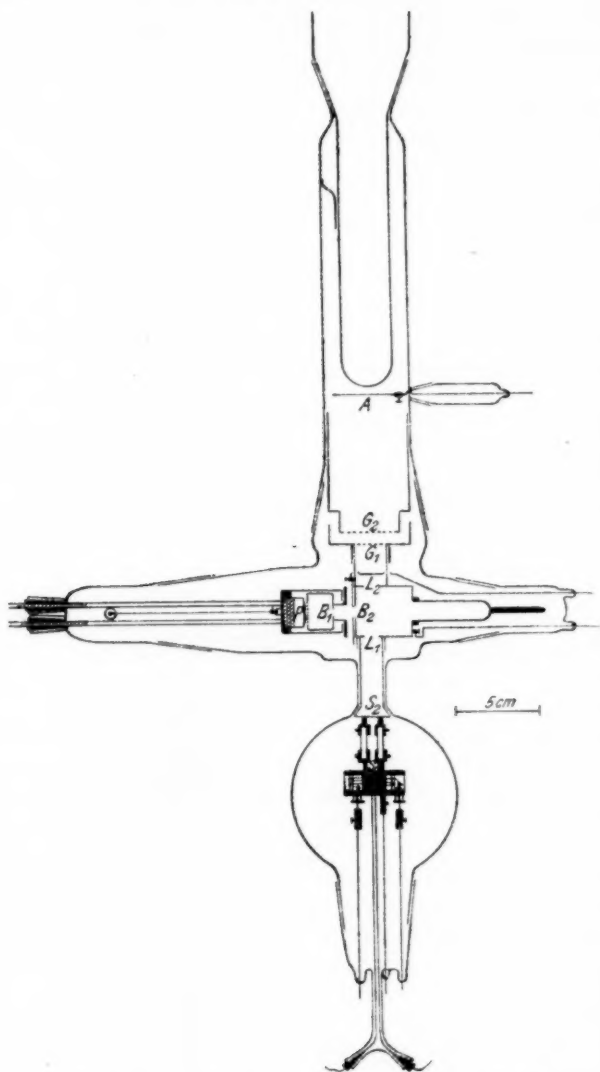
Die Photographien Figg. 19a u. 19b, Taf. XIII mögen die bisher gegebene Beschreibung noch etwas unterstützen. Fig. 19a, Taf. XIII zeigt den auseinander genommenen Ofen: Vorne das senkrecht zur Papierebene stehende Quarzplättchen mit Wolframspirale und aufgeschraubter Nickelelektrode. Daneben die kleinen Quarzisolatoren und die sie fixierende Schraubklemme. Dahinter steht der abgeschraubte Kühlmantel; man sieht auf die Außenfläche des Beschleunigungszyinders und die abgedeckten Köpfe der isolierenden Verschraubungen zum Kühlmantel; in der Öffnung ist die etwas vorgezogene Blende erkennbar. Rechts liegt der Zentralkörper mit Wasserkammer, Führungsring R und Zuleitungen. Fig. 19b, Taf. XIII zeigt den Ofen in verschraubtem, betriebsfertigen Zustand.

2. Der Gesamtaufbau

Die weiteren Konstruktionsteile werden am besten gemeinsam mit dem Gesamtaufbau besprochen. Figg. 20 u. 21 stellen schematisch die zusammengesetzte Apparatur dar in zwei um 90° gegeneinander gedrehten Seitenrissen. Hier wird deutlich, wie der Atomstrahlofen mittels Schliff in eine Glaskugel von 10 cm Durchmesser eingesetzt ist, die in einem — von dem gekühlten Kupferschornstein völlig abgedichteten — Halsansatz übergeht. Dieser erweitert sich oben zur Aufnahme des Stoßraumes. Fig. 20 zeigt die Klammerverbindung zum Dewargefäß und die gegenüberliegenden Durchschmelzungen, die Leitungsverbindungen zur Schutzscheibe und zum Metallkörper. In Fig. 21 ist die Lage des Elektronenofens gegeben und die geometrische Führung des Elektronenstrahles. Als Abschluß des Stoßraumes nach oben ist der erste Gitterhalter in seiner besonders übergekragten Form zu erkennen, durch die jede Elektronenreflexion von außen in den Auffänger unmöglich gemacht wird. Der große Schliff, in den hier der Glasteil endet, war zum Einsetzen des Stoßraumes



Der Gesamtaufbau
Fig. 20



Der Gesamtaufbau (gegen Fig. 20 um 90° gedreht)
Fig. 21

und zur Kontrolle der Justierung erforderlich. Er wurde nach oben durch einen Metallgegenschliff abgedichtet, mit einem ganz stramm geführten Metalleinsatz, der das Gitter G_2 trug. Einige Zentimeter höher war der Scheibenkollektor A , besonders gut isoliert, eingebaut und direkt über ihm ein zweites Dewargefäß zum Ausfrieren des Metалldampfes. Der Kollektor A führte den Ionenstrom einem Compton-Elektrometer zu, das mit einer Empfindlichkeit von 6000 mm pro Volt benutzt wurde.

Die in Fig. 20 gezeichneten Pumpleitungen waren unter Zwischenschalten einer Ausfrieretasche mit einer großen Gaede-Stahlpumpe verbunden. Während der Messungen wurde außerdem noch ein direkt vor der Apparatur angeschmolzenes großes Gefäß mit gut entgaster Absorptionskohle in flüssige Luft getaucht. Vakuumkontrolle war außer durch die Raumladungserscheinungen an der Glühkathode durch die Angaben eines McLeod gegeben, das bei 10^{-6} mm Druck Klebevakuum anzeigte. Die Schliffe wurden, soweit sie nicht bewegt werden mußten, mit weißem Siegelack oder Hochvakuumkitt abgedichtet.

In Vorversuchen war teilweise ein anderer Abschlußschliff zur Verwendung gekommen, bei dem die Ionen aus dem Atomstrahl durch ein Querfeld entfernt und in einen seitwärts gelegenen, statisch geschützten Ansatz auf den Kollektor gezogen wurden. Hier traten jedoch wegen der starken Verlängerung des Ionenweges und der nicht zu vermeidenden Inhomogenität im Streuanteil des Querfeldes Störeffekte auf und zugleich entfiel die Möglichkeit (vgl. unten), die Primärgeschwindigkeit der Elektronen zu kontrollieren. In der daraufhin benutzten, in den Figuren dargestellten Anordnung ist nun zwar der Kollektor dem Photoeffekt der in der Strahlbahn angeregten Atome ausgesetzt, bei dem kleinen Öffnungswinkel des Stoßraumes gegen den Kollektor bleibt der Einfluß aber belanglos.

Das elektrische Schaltungsschema ergibt sich aus dem Aufbau zwangsläufig: Der Atomstrahlofen war an 110 Volt Gleichspannung angeschlossen, der Elektronenofen an eine 24-Volt-Batterie großer Kapazität. Die Beschleunigungsspannung wurde kleinen Hochspannungsbatterien entnommen, kontinuierlich

variierbar zwischen 0 und 280 Volt. Zugnetz, Schutzplatte und Stoßraum lagen am gleichen Potential, die von ihnen aufgenommenen Ströme waren einzeln galvanometrisch zu bestimmen. Zwischen G_1 und G_2 lag eine Treibspannung für die Ionen, die — höher als die Beschleunigungsspannung zwischen Nickelkathode und Netz — das Eindringen von Primärelektronen in den Auffänger unterband. Alle Messungen wurden mit Präzisions-Siemens- oder Weston-Instrumenten ausgeführt, für das Thermoelement stand ein Kompensations-Instrument zur Verfügung. Die Eichung der benutzten Thermoelemente — für niedrige Temperaturen (bis etwa 300° C) Cu-Constantan, für hohe ein Heraeus Thermoelement hoher Thermokraft — erfolgte mittels eines Normalelementes des Bureau of Standards.

3. Die Messungen

a) Das Meßverfahren

Die Apparatur wurde, wie folgt, betriebsfertig gemacht: Nach Einsetzen des formierten Elektronenofens — Neuformieren und Einsetzen nahm bei Übung etwa $\frac{3}{4}$ Stunde in Anspruch — wurde ohne flüssige Luft unter Ausheizen der Absorptionskohle auf Klebevakuum gepumpt, dann die Elektrode langsam geheizt und entgast. Die Temperatur des Kühlmantels und der metallischen Innenteile ließ sich durch Abdrosseln des Kühlwassers so weit steigern, daß die Glaswände auf etwa 65° kamen; ein regelrechtes Ausheizen der Metallteile verbot sich wegen der Schliffanordnung. Nachdem — um die größten Gasmengen auszutreiben — der Atomstrahlöfen noch kurze Zeit überheizt war, wurde zuerst an die Ausfrier tasche vor der Pumpe, nach einigen Stunden auch an die übrigen Dewargefäße flüssige Luft und an den Schliff der Thermoelementdurchführung Eis gelegt. In diesem Entgasungszustand mußte die Apparatur, 24 Stunden von der Pumpe abgeschaltet, Klebevakuum behalten. Vor Beginn der eigentlichen Messungen wurde der Elektronenstrom 6 Stunden lang bis zu völliger Konstanz der Betriebsbedingungen eingeschaltet gehalten.

Der Elektronenstrom bildete das empfindlichste Vakuumkriterium, da bei geringster Undichtigkeit die Ba-Kathode angegriffen wurde, dementsprechend der Emissionsstrom zuerst unregelmäßig zu schwanken und bald langsam abzusinken be-

gann. Umgekehrt beim Entgasen fiel er dank der immer stärker sich ausbildenden Raumladung kontinuierlich von Milliampere auf Mikroampere zurück, und es bildete sich immer stärker eine Störerscheinung aus, die das Meßverfahren erheblich erschwerte: Mit Steigerung der Zugspannung durchlief der Elektronenstrom die übliche Raumladungscharakteristik, beim Rückwärtsgehen aber setzte er viel früher als vorher aus und kam erst nach einer mit der Güte des Entgasungszustandes ständig steigenden Wartezeit (bis zwei Stunden zuletzt) zu seinem alten Einsatzwert zurück. Zuerst wurde dies als Aufladungserscheinung gedeutet, hervorgerufen durch schlechten Kontakt eines der Metallteile. Daher wurden zur Kontrolle von jedem Metallteil aus zwei Zuführungen nach außen durchgeschmolzen und während des Betriebes alle Übergangswiderstände gemessen; sie erwiesen sich als unmerklich klein, aber die Erscheinung blieb. Weiter wurde die Form des Elektronenofens variiert, der Ofen mit mehreren Netzen ausgerüstet und der Einfluß von Wandaufladungen geprüft; zuletzt blieb nur noch folgende Erklärungsmöglichkeit: Da die Metallteile nicht voll entgast werden konnten, bildet sich ein stationärer Diffusionszustand aus, durch den immer einige Gasmoleküle in den Beschleunigungsraum gelangen, ionisiert werden und bei der geschlossenen Form des Elektronenofens relativ starken Einfluß auf die Raumladung nehmen. Wird die Zugspannung gesteigert, so entgast der verstärkte Elektronenaufprall die oberste Metallschicht, der stationäre Zustand ist gestört und braucht beim Zurückgehen der Spannung erhebliche Zeit zur Neuausbildung. Entsprechend ist in dieser Periode die Gasablösung verringert, die Röhre ist härter geworden. — Die Erscheinung hatte die unangenehme Folge, daß nur in aufsteigender Richtung gemessen werden konnte, daher mehr Meßreihen erforderlich wurden zur genauen Festlegung der Resultate.

Die Benutzung des Comptonelektrometers erfolgte in Parallelschaltung zu einem hohen Widerstand; meistens wurden $1,5 \cdot 10^{10}$ Ohm verwendet, damit sich der Endausschlag relativ schnell einstellte. Andernfalls lag die Gefahr nahe, daß vor allem bei hohen Voltgeschwindigkeiten das Elektronenbombardement trotz der schwachen Primärströme Gas in störendem

Betrag freimachen konnte, bevor die Beobachtung genommen war. Das Verfahren war also: Einschalten des Beschleunigungsfeldes, Beobachten des Ruheausschlages des Elektrometers, Abschalten und Kontrolle der Nullage; nach einigen Minuten Wiederholung der Messung. Hatte der Ausschlag sich reproduziert, wurde zum nächsthöheren Meßpunkt übergegangen.

Die Elektrometerwiderstände waren nach der von Rollefson (38) angegebenen Methode hergestellt: Jod, in wasserfreiem Benzin gelöst, diente als Leiter; da die Ionen J^+ und J^- in diesem Fall die Stromführung übernehmen, ist der Widerstand polarisationsfrei. Die Flüssigkeit wurde in Bleiglas mit Pt-Elektroden eingeschmolzen; Widerstandswerte zwischen 10^9 und 10^{13} Ohm lassen sich durch Variierung der Konzentration und vor allem der Elektrodenanordnung gut erzielen.

b) Die Meßresultate

Die Resultate von vier Beobachtungsreihen — zwei ausgezogen, zwei in Punkten angegeben — sind auf Fig. 22 vereinigt; unterstützt werden sie durch eine Anzahl weiterer, aus Gründen der Übersichtlichkeit hier nicht aufgenommener, Messungen. Der Ordinatenmaßstab in Fig. 22 ist besonders groß gewählt und gibt die Ausbeute in 10^{-13} Amp. Ionenstrom an mit einem Primärelektronenstrom von $1 \cdot 10^{-7}$ Amp. als Parameter. Die Kurven bringen also direkt den Verlauf der Ionisierungsfunktion zum Ausdruck und scheinen eindeutig auf die zur Diskussion gestellte Frage zu antworten: *Die Ionisierungsfunktion hat für Quecksilber ein Maximum in der Nähe der doppelten Ionisierungsspannung.*

Die Meßgenauigkeit läßt sich am besten an Hand der Tabelle 2 beurteilen, in der für die in Fig. 22 ausgezogene Kurve die noch nicht auf konstanten Strom reduzierten Originalablesungen gegeben sind: Spalte 1 enthält die Treibspannungswerte, Spalte 2 den Elektronenstrom, in 3 ist der zugehörige Elektrometerausschlag in Zentimeter registriert.

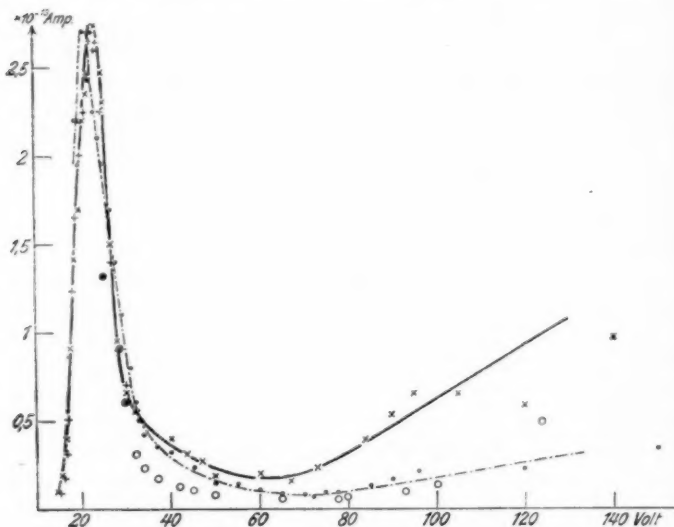
Zu der Tabelle ist zu bemerken: Die Schwankungen des Elektrometers wurden hauptsächlich durch das Verdampfen der flüssigen Luft in dem nahe benachbarten kupferplattierten Dewargefaß verursacht. Der Gang in den Elektronenstromwerten ist bei den niedrigen Spannungswerten durch den be-

Tabelle 2

e_{Te} Volt	i_{el} $\cdot 10^7$ Amp.	A cm	Bemerkungen
14,5	2,9	0,2?	
15,5	4,3	0,5	
16,5	5,8	1,8	$A = 1$ cm entspricht $1,3 \cdot 10^{-13}$ Amp.
17,5	7,2	5,0	
18,5	8,7	9,5	
19,5	11,5	15,0	
20,5	13,9	23,5	Schwankungen um $\pm 0,3$ cm liegen in der Fehlergrenze
21,5	17,4	31,0	
22,5	18,8	39,5	
23,0	13,9	32,5	
23,5	15,9	33,0	Gegenspannung zwischen G_1 und G_2 betrug konstant 100 Volt
24,0	15,3	32,0	
24,5	12,4	24,0	
25,0	12,4	22,0	
26,5	13,0	15,0	
28,0	13,8	10,0	
30,0	14,1	7,0	
32,0	14,1	6,0	
38,0	14,4	5,5	
40,0	14,4	4,5	
42,5	14,4	4,0	
43,5	14,4	3,5	
47,0	14,4	3,0	
50,0	14,4	2,5	
60,0	14,4	2,0	
67,0	13,0	1,5	
73,0	11,6	2,7	
84,0	11,6	3,5	
90,0	11,0	4,5	
95,0	11,0	5,5	
95,0	12,1	5,5	Erhöhung der Gegenspannung an $G_1 - G_2$ auf 150 Volt
105	10,1	5,0	
120	9,0	4,5	
140	9,0	6,5	

schriebenen Raumladungseffekt bedingt, bei den hohen Spannungen durch das Bestreben, den Elektronenstrom auf einen mit der Meßgenauigkeit noch verträglichen, möglichst kleinen Wert zu drücken. Wie die Daten erkennen lassen, ist das von Lawrence untersuchte Voltgebiet in der Nähe der Ionisierungsspannung des Hg wegen der starken Raumladung nicht erreichbar, in dem uns besonders interessanten Gebiet der doppelten Ionisierungsspannung liegen die Ausschläge aber weit oberhalb der Fehlergrenzen. Die hohen Voltwerte sind, wie schon aus der Diskrepanz der verschiedenen Kurven

in Fig. 22 hervorgeht, recht unsicher; das starke Elektronenbombardement machte hier sehr schnell im Stoßraum Gase in störender Menge frei, daher zeigte der Elektrometerausschlag nur kurz einen Haltepunkt und wanderte dann nach höheren Stromwerten aus der Skala heraus. Wie schon in der Tabelle bemerkt, blieb die Gegenspannung am Auffänger während der Messungen konstant und stets hoch genug, um alle Primär-



Die Meßresultate

Abzisse: Elektronengeschwindigkeit in Volt
Ordinate: Ionenstrom in 10^{-3} Amp.

Fig. 22

elektronen zurückzuwerfen. Versuche mit wechselnder Gegenspannung bis 150 Volt zeigten, daß ihre Höhe — wie ja auch in der Tabelle an einer Stelle zu sehen — praktisch keinen Einfluß auf die Resultate hatte, ihr Durchgriff zum Stoßraum also zu vernachlässigen war. Zwei von den Kurven wurden zur Vermeidung unterbewußter Beeinflussung mit einem unorientierten zweiten Beobachter aufgenommen.

Die Berücksichtigung von *Kontaktpotentialen*, die eine Korrektur der in Tab. 2 gegebenen Voltwerte bedingen, geschah dadurch, daß die Gegenspannung $G_1 - G_2$ variabel gewählt und von hohen Voltwerten kommend so lange kontinuierlich erniedrigt wurde, bis die ersten reflektierten Elektronen in den Auffänger liefen und dem Elektrometer einen Gegen ausschlag erteilten. Entsprechend den in der Fehlerdiskussion gegebenen Daten wurde beobachtet, daß für niedrige Voltwerte bis etwa 30 Volt bei Erreichen der kritischen Gegenspannung das Elektrometer mit jähem Ruck völlig ins Negative umschlug, der starken Gruppe reemittierter Primärelektronen Ausdruck gebend. Für höhere Treibspannungen wurde die Reaktion immer schwächer und bei etwa 100 Volt durch den positiven Ionenstrom schon größtenteils verdeckt. Die Erscheinung trat so besonders ausgeprägt hervor, weil entsprechend der geometrischen Anordnung Elektronen nur nach Mehrfachreflexion in den Auffänger treten konnten. Deshalb gestattet die Tab. 3, — in der die Treibspannungen als Abszisse, die kritischen Gegenspannungen des Elektronenstrom-einsatzes als Ordinate gegeben sind, — auch ein Urteil darüber, ob die Reflexion ohne Energieverlust verläuft, weil die akkumulierten Verluste gut meßbar werden. Die Voltwerte sind natürlich gleichzeitig gemessen und auf dasselbe Präzisionsinstrument bezogen worden.

Tabelle 3

e_{Tr}	$e_{G_1 - G_2}$	Differenz
16,3	13,7	1,6
18,2	16,7	1,5
31,0	28,9	2,1
41,4	38,9	2,5
65,0	61,9	3,1

Kontaktpotentiale zwischen Auffänger und Gegenspannungsnetzen dürften wohl keine Rolle spielen, da alle drei Elektroden aus abgeschmirltem Kupfer bestanden und die Netze aus demselben Draht geflochten waren. Der Verfasser möchte daher aus Tab. 3 schließen, daß für die Treibspannung ein Kontaktpotential von 1,5 Volt bestand, das entsprechend von den Voltwerten der Tab. 2 abzuziehen wäre, und daß mit

steigender Aufprallspannung die Elektronenreflexion mehr und mehr unelastisch verläuft. Unter der Annahme, daß im Mittel vierfach reflektierte Elektronen zur Messung kamen, wäre bei 60 Volt ein Energieverlust von 0,4 Volt pro Wandstoß eingetreten.

Betrachtet man die in Fig. 22 gewonnenen Resultate kritisch in Erinnerung an unsere Diskussion über die Compton'sche Kurve (vgl. S. 1026), so fällt folgendes auf: Da wir ohne Massenspektrographen messen, sollte sich zwar in der Nähe der doppelten Ionisierung das Maximum in der Ausbeute des Hg^+ deutlich markieren, das folgende Minimum aber mehr oder weniger durch den Einsatz des Hg^{++} überdeckt sein. Leerlaufmessungen an der quecksilberfreien Apparatur bewiesen, daß das Maximum dann verschwunden war, also zweifelsfrei dem Hg zugehörte. Kontrollmessungen am Hg, nachdem zwischendurch mit Cadmiumdampf in der Apparatur gearbeitet war, zeigten den alten Ausbeuteanstieg, dann aber einen horizontalen Bruch an Stelle des Abfalls zu einem ausgesprochenen Minimum; bei dieser Kontrolle waren allerdings, nach der Raumladung beurteilt, die Reinheitsverhältnisse nicht so gut wie bei den eigentlichen Messungen. Die Erscheinung ließ sich wegen der Rückkehr des Verfassers nach Deutschland nicht genau weiter verfolgen, ist aber wohl so zu deuten: In dem Stoßraum, von dem alle äußeren elektrischen Felder ausgeschlossen waren, hat während der eigentlichen Messungen am Hg ein schwaches Kontaktpotentialfeld in Querrichtung bestanden und die Hg^{++} -Ionen mehr oder weniger ausgesiebt, so daß in den Kurven die Ionisierungsfunktion des Hg^+ allein gemessen wurde. Dieses Kontaktpotential ist durch die nachfolgenden Versuche am Cd verschoben oder vernichtet worden, so daß sich in der Kontrolle der Kurvenverlauf mehr dem von Compton gefundenen anähneln mußte. Ist diese Erklärung richtig, so entspricht der Kurvenverlauf — bis auf den auch experimentell noch nicht gesicherten Wiederanstieg bei hohen Voltgeschwindigkeiten — den Erwartungen der Modelltheorie, erweist sie sich bei der Nachprüfung im Massenspektrographen als falsch, so bleibt wenigstens die Existenz eines Maximums der Ausbeute in der Nähe der doppelten Ionisierungsspannung bestehen.

Auch die *maximale Stoßausbeute* selbst, wie sie in Fig. 22 gemessen ist, *entspricht* durchaus der *theoretischen Voraussage*: Aus der Modelltheorie berechnete sie sich zu 15,5 Proz.; wegen Vernachlässigung der Elektronenbindung schien uns dieser Wert etwas zu hoch. Experimentell entsprach die Dampfdichte im Hg-Strahl einem Druck von $1,8 \cdot 10^{-6}$ mm; die freie Weglänge eines Elektrons für diesen Druck berechnet sich gaskinetisch zu $6,15 \cdot 10^3$ cm. Die Atomstrahlbreite betrug 0,2 cm an der Kreuzungsstelle der Strahlen, $3,25 \cdot 10^{-5}$ aller eingeschossenen Elektronen würde danach Zusammenstöße machen. Bei einem Primärelektronenstrom von $1 \cdot 10^{-7}$ Amp. und 100 Proz. Stoßausbeute wäre danach ein Ionenstrom von $3,25 \cdot 10^{-12}$ Amp. zu erwarten, der am Maximum beobachtete Ionenstrom betrug $2,7 \cdot 10^{-13}$ Amp., die *gemessene Stoßausbeute* also 8,3 Proz.

Als *experimentelles Resultat dieser Arbeit* ist damit zu verzeichnen: Die Existenz eines Maximums der Ionisationsausbeute in der Nähe der doppelten Ionisierungsspannung scheint nachgewiesen; seine Höhe steht ebenfalls mit den theoretischen Erwartungen im Einklang. Ein Vergleich der experimentell gemessenen Form der Ionisierungsfunktion mit dem theoretischen Kurvenverlauf wird hier noch nicht versucht, weil entsprechend der oben gegebenen Diskussion die Meßgenauigkeit ihn nicht rechtfertigt. Der Verfasser möchte aus diesem Grunde die bisher erzielten Resultate als „vorläufig“ bezeichnen, bis ihre Nachprüfung und Ergänzung in einer Apparatur mit massenspektrographischer Zerlegung möglich geworden ist, die sich zurzeit unter Verwertung der hier vorgelegten Erfahrungen im Bau befindet.

V. Eine zur qualitativen Untersuchung von Ionisierungsfragen geeignete Methode¹⁾

In diesem Schlußabschnitt mag noch kurz eine andere experimentelle Methode beschrieben werden, die der Verfasser vorübergehend zum qualitativen Studium von Ionisierungsfragen verwendete. Um das Prinzip klar zu machen,

1) Diese Methode wurde anfangs verwendet, bevor das unter IV. beschriebene Verfahren zur Anwendung kam. Sie wird deshalb hier beschrieben, obwohl sie mit dem vorhergehenden nur in losem Zusammenhang steht.

sei die Bewegung einer freien, elektrischen Partikel der Ladung e und Masse m in einem elektrischen Wechselfeld der Kreisfrequenz ω betrachtet unter der einschränkenden Bedingung, daß der vom Partikel während einer Halbschwingung zurückgelegte Weg x sehr klein sei gegenüber der Wellenlänge des Feldes:

Wird die ruhende Partikel $t = 0$ von der Sinusschwingung mit der Feldstärke 0 angegriffen, so gilt:

$$(1) \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} = e \mathfrak{E}_0 \sin \omega t$$

und

$$(2) \quad m v = - \frac{e \cdot \mathfrak{E}_0}{\omega} \cos \omega t + \frac{e \mathfrak{E}_0}{\omega}.$$

Seine Maximalgeschwindigkeit v_{\max} hat das Teilchen erreicht nach Ablauf einer Halbschwingung

$$(3) \quad v_{\max} = \frac{2 \cdot e \mathfrak{E}_0}{m \cdot \omega},$$

bekommt also vom Feld im Maximum die Energie übertragen:

$$(4) \quad E_{\text{kin, max}} = \frac{2 e^2 \cdot \mathfrak{E}_0^2}{m \cdot \omega^2}$$

und hat in der Feldrichtung in dieser Zeit den Weg zurückgelegt:

$$(5) \quad x = \frac{e \cdot \mathfrak{E}_0 \pi}{m \cdot \omega^2}.$$

In der nächsten Halbperiode wird die Partikel wieder abgebremst, bewegt sich aber dauernd einseitig gerichtet und wird so bald aus dem Felde entfernt.

Greift zur Zeit $t = 0$ umgekehrt das Feld mit maximaler Stärke das ruhende Partikel an, so ändern sich die Formeln in:

$$(1a) \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} = e \mathfrak{E}_0 \cos \omega t,$$

$$(2a) \quad m v = \frac{e \cdot \mathfrak{E}_0}{\omega} \sin \omega t,$$

$$(3a) \quad v_{\max} = \frac{e \mathfrak{E}_0}{m \cdot \omega},$$

$$(4a) \quad E_{\text{kin, max}} = \frac{e^2 \mathfrak{E}_0^2}{2 m \omega^2},$$

$$(5a) \quad x = \frac{e}{m \omega^2} \cdot \mathfrak{E}_0.$$

Das Teilchen erreicht schon nach einer Viertelperiode seine Maximalgeschwindigkeit im halben Betrag der früheren, zieht aus dem Felde also nur ein Viertel der alten Maximalenergie und führt, zeitlich weiter betrachtet, eine *Pendelbewegung* im Felde aus.

Auf der Existenz dieser Pendelelektronen beruht die Möglichkeit — worauf Kirchner (39) zuerst aufmerksam machte — Glimmentladungen bei sehr tiefen Drucken mittels Hochfrequenzschwingungen aufrecht zu erhalten. Auf der in (4) und (4a) ausgedrückten Tatsache, daß die Energieübertragung auf ein geladenes Partikel im Wechselfeld umgekehrt proportional seiner Masse ist, baut sich unsere Methode auf.

Man wählt Frequenz und Feldstärke des Wechselfeldes so, daß den Pendelelektronen im Mittel optimale Ionisierungsenergie erteilt und ihre Schwingungsweite gegenüber dem Elektrodenabstand so klein wird, daß sie mit Sicherheit im Felde oszillieren. Die durch Zusammenstöße gebildeten Ionen werden dann dank ihrer großen Masse im Felde praktisch ruhen und nur einen gegenüber ihrer Ionisierungsspannung völlig verschwindenden Energieanteil periodisch aus dem Felde erhalten. Durch ein schwaches statisches Treibfeld lassen sich die Ionen also als wohldefinierter Strahl aus der Glimmentladung herausziehen und weiter verwenden.

Ein Zahlenbeispiel wird die Verhältnisse etwas verdeutlichen: Es soll Quecksilberdampf ionisiert werden, wir wählen dafür eine Hochfrequenzentladung, betrieben mit einer 3m-Welle. Danach ist gegeben:

$$\omega = 6,28 \cdot 10^8 \quad \text{und} \quad V_{\max} = 20 \text{ Volt} = \frac{e \mathcal{E}_0^2}{2 m \omega^2}.$$

Daraus berechnet sich eine erforderliche Feldstärke \mathcal{E}_0 von 95 Volt/cm und eine maximale Schwingungsweite der „reinen“ Pendelelektronen von $\pm 0,43$ cm; man wird also den Elektrodenabstand mindestens 2 cm wählen, um eine starke Entladung zu erhalten. Auf das Hg^+ -Ion wird unter diesen Umständen durch das Hochfrequenzfeld eine maximale Voltenergie von $5,4 \cdot 10^{-5}$ Volt übertragen.

Die experimentellen Schwierigkeiten, die bei dieser Methode überwunden werden müssen, um sie zum Studium von Ionisie-

rungsfragen — vor allem Ionenstoßfragen — verwendbar zu machen, sind unerwünschte statische Felder (z. B. Wandaufladungen) und Trennung der Ionen von den Elektronen, d. h. Beschränkung der Hochfrequenzschwingung auf einen definierten Teil der Entladungsröhre.

Die vom Verfasser für seine Versuche gewählte Anordnung wird aus Fig. 23, Taf. XIII klar werden: Als Sender für eine sehr kräftige 3 m-Welle diente eine Spezialröhre, die 600 Watt in Dauerbelastung aufnehmen konnte. Ein erstes Rohr wurde dem Verfasser für einige Wochen gütigst von Hrn. Prof. Esau aus dem Technisch-Physikalischen Institut der Universität zur Verfügung gestellt, zwei weitere mit gewissen Abänderungen dann selbst gebaut. Die in Fig. 23 gezeigte Röhre ließ sich vom Glashalter aus während des Dauerbetriebes mit Kühlwasser überrieseln.

Meist wurde zur Erzeugung des Hochfrequenzfeldes Dreipunktschaltung verwendet; parallel zu dem kleinen Kondensator des Schwingungskreises — einem beiderseits verkupferten Minosglasplättchen mit angelöteten Elektroden — lag der ionisierende Luftkondensator. In dem provisorischen Aufbau der Fig. 23, Taf. XIII umschließt er ein Rohr, das mit Quecksilberdampf von Zimmertemperatur (etwa $1 \cdot 10^{-3}$ mm Druck) gefüllt ist und zu starkem Leuchten angeregt wird. Wurden wegen zu hoher Vakua Glühelektronen zur Ionisierung verwendet, so dienten als Elektroden zwei kleine, als flache Schächtelchen mit Innenheizung ausgebildete Nickelöfchen mit Bariumbelag auf der Vorderfläche. Zwei derartige Öfchen und ein Schwingungskreiskondensator liegen neben dem Wellenmesser im Vordergrund des Bildes.

Über die Resultate, die mit dieser Methode bisher erzielt wurden, soll im Augenblick nicht weiter berichtet werden. Die vorliegenden Beobachtungen liefern für unser Thema vorerst keinen neuen Beitrag, und eine Reihe von Erscheinungen, die vor zwei Jahren neu erschienen, sind inzwischen auch von anderer Seite beobachtet und in Arbeiten des letzten Jahres über „hochfrequente Glimmentladungen“ ausführlich beschrieben worden. Aber die Tatsache, daß Ionen sich im Hochfrequenzfeld dank ihrer Massenträgheit praktisch wie im feldfreien Raum behandeln lassen, dürfte noch vielfach verwendbar sein.

Zusammenfassung

Die vorstehende Untersuchung behandelt in fünf Abschnitten die Frage der Ionisierung durch Elektronenstoß.

Teil I versucht eine theoretische Voraussage über Gang und Ausbeute der Ionisierungsfunktion. Sie wird gewonnen — da vorerst keine auswertbare quantenmechanische Lösung existiert — durch Kombination von zwei Behandlungsverfahren: Zuerst wird die klassische Vorstellung vom Zusammenstoß zwischen Stoßelektron und freiem Atomelektron zugrunde gelegt und gezeigt, zu welchen Aussagen diese „Modelltheorie“ führt. Dann wird durch einen Vergleich zwischen Ionisation durch Lichteinstrahlung und Elektronenstoß eine Ergänzung dieser klassischen Betrachtung nach der Seite quantenhaften Energieaustausches gewonnen. Dabei tritt der Comptoneffekt in enge Parallele zum Stoßakt der Modelltheorie; der Photoeffekt hingegen scheint im Stoßprozeß nur ein recht bedingtes Analogon zu finden.

Teil II referiert die bisher vorliegenden Untersuchungen über Stoßionisation im Quecksilberdampf, gibt eine Fehlerdiskussion der benutzten experimentellen Methode und versucht eine Auswertung der vorgelegten Resultate. Die Messungen scheinen zwanglos deutbar und nicht im Widerspruch mit unseren theoretischen Anschauungen. Entscheidung aber können nur neue Versuche erbringen, welche die Ionisierungsfunktion des einzelnen Atomelektrons zu messen gestatten.

Teil III beschreibt eine neue Versuchsmethode, die dies zu leisten verspricht.

Teil IV schildert ihre erste experimentelle Durchführung und die erzielten Ergebnisse: es wird unter anderem ein Maximum der Stoßausbeute in der Nähe der doppelten Ionisierungsspannung festgestellt. Die Resultate sprechen zugunsten der theoretischen Überlegungen, sollen aber bis zur Überprüfung in einer verbesserten Apparatur als „vorläufig“ bezeichnet werden.

Teil V berichtet kurz über eine Hochfrequenzmethode, die zum qualitativen Studium von Stoßionisationsfragen und Versuchen mit Ionenstrahlen geeignet ist.

Dem Verfasser ist es ein Bedürfnis, dem International Education Board für das ihm bewilligte fellowship, sowie dem chairman und den Mitgliedern des Department of Physics in Berkeley (California) für die überaus freundschaftliche und bereitwillige Unterstützung während seines amerikanischen Aufenthaltes auch an dieser Stelle aufs wärmste zu danken.

Jena, Physik. Inst. d. Universität, den 15. Oktober 1928.

Literaturverzeichnis

- 1) J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. S. 168 ff.
- 2) W. Hanle, Naturwissensch. 15. S. 832. 1927.
- 3) M. Born, Ztschr. f. Phys. 38. S. 803. 1926.
- 4) W. Klasser, Ztschr. f. Phys. 45. S. 522. 1927.
- 5) J. J. Thomson, Phil. Mag. 23. S. 449. 1912.
- 6) N. Bohr, Phil. Mag. 25. S. 10. 1913; 30. S. 581. 1915.
- 7) A. H. Compton, Phys. Rev. 21. S. 483. 1923.
- 8) P. Debye, Physik. Ztschr. 24. S. 161. 1923.
- 9) G. Wentzel, Z. f. Phys. 43. S. 1. 779. 1927.
- 10) W. Bothe, Handb. d. Phys. 23. S. 388.
- 11) A. Smekal, Naturwissensch. 11. S. 873. 1923.
- 12) W. Bothe, Handb. d. Phys. 23. S. 415.
- 13) W. Bothe, Handb. d. Phys. 23. S. 316.
- 14) H. A. Kramers, Phil. Mag. 46. S. 836. 1923.
- 15) L. Mohler, P. D. Foote und R. L. Chenault, Phys. Rev. 27. S. 37. 1926.
- 16) K. T. Compton und C. C. van Voorhis, Phys. Rev. 26. S. 436. 1925; 27. S. 724. 1926.
- 17) T. I. Jones, Phys. Rev. 29. S. 822. 1927.
- 18) E. O. Lavrence, Phys. Rev. 28. S. 947. 1926.
- 19) C. J. Davisson und L. H. Germer, Phys. Rev. 30. S. 705. 1927; Proc. Nat. Acad. Amer. 14. S. 317. 1928.
- 20) H. Bethe, Naturwissensch. 16. S. 333. 1928; vgl. ferner A. Joffe, Ztschr. 48. S. 137. 1928.
- 21) H. E. Farnsworth, Phys. 31. S. 405, 414, 419. 1928.
- 22) R. L. Petry, Phys. Rev. 26. S. 346. 1925.
- 23) M. N. Davis, Proc. Nat. Acad. 14. S. 460. 1928.
- 24) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. 81. S. 1043. 1926.
- 25) H. E. Krefft, Ann. d. Phys. 84. S. 639. 1927.
- 26) O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. (A) 119. S. 531. 1928.
- 27) L. Nordheim, Ztschr. f. Phys. 46. S. 833. 1928.
- 28) A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. 47. S. 1. 1918.
- 29) W. Schottky, Ann. d. Phys. 44. S. 1011. 1914; L. H. Germer, Phys. Rev. 25. S. 795. 1925.

- 30) H. E. Farnsworth, Journ. Opt. Soc. Amer. **15**. S. 290. 1927.
- 31) I. Langmuir, Phys. Rev. **26**. S. 582. 1925; Ztschr. f. Phys. **46**. S. 271. 1928.
- 32) J. Franck, Ztschr. f. Phys. **47**. S. 514. 1928.
- 33) H. D. Smyth, Proc. Roy. Soc. (A) **102**. S. 283. 1923.
- 34) I. E. Morris, Phys. Rev. **31**. S. 308. 1928.
- 35) E. O. Lawrence, Phil. Mag. **1**. S. 345. 1925.
- 36) O. Stern, Ztschr. f. Phys. **39**. S. 751. 1926.
- 37) F. Knauer und O. Stern, Ztschr. f. Phys. **39**. S. 764. 1926;
E. Wrede, Ztschr. f. Phys. **41** S. 569. 1927; A. Leu, Ztschr. f. Phys. **41**. S. 551. 1927.
- 38) G. K. Rollefson, Science **60**. S. 226. 1924.
- 39) F. Kirchner, Ann. d. Phys. **77**. S. 287. 1925.
- 40) H. E. Messenger, Phys. Rev. **28**. S. 962. 1926.
- 41) I. A. Carroll, Phil. Trans. Roy. Soc. (A) **225**. S. 357. 1926.

(Eingegangen 17. Oktober 1928)

Namenregister zum Jahrgang 1928

A

- Alphen, H. C. v., Strahlungsmessung an Wolframlampen 85, 1058.
 Anderson, Wilhelm, Über die Hypothese von H. v. Gleich, daß bei einem bewegten Elektron die Masse konstant sei und die Ladung veränderlich 85, 494. — Über die Ursache, warum ein elektrisches Elementarquantum nicht in Teile von noch kleineren Ladungen zerfallen kann 87, 586.

B

- Bandow, Fritz, Über die Ausbildung der Phosphoreszenzzentren in Calciumsulfid 87, 469.
 Beeck, Otto, u. Carl Ramsauer, Der Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen gegenüber Alkalionen von 1–30 Volt Geschwindigkeit 87, 1.
 Bergmann, Ludwig, Über einen Röhrensender für kurze ungedämpfte Wellen. Hierzu Taf. XXI) 85, 961.
 Bergmann, Ludwig und Günter Holzlöhner, Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen an dünnen Drähten von verschiedenem Leitvermögen 87, 653.

Bethe, H., Theorie der Beugung von Elektronen an Kristallen 87, 55.

Blechschmidt, E. und A. von Hippel, Kathodenzerstäubungsprobleme. (IV. Mitteilung.) Der Einfluß von Material und Zustand der Kathode auf den Zerstäubungsprozeß 86, 1006.

Blumentritt, M., Das Verhalten verdünnter Elektrolyte bei hohen Feldstärken 85, 812.

Borelius, G., C. H. Johansson und J. O. Linde, Die Gitterstrukturumwandlungen in metallischen Mischkristallen 86, 291.

Buchmann, Erich, Über die Auslösung von Sekundärelektronen durch Elektronen von 1–30 Kilovolt 87, 509.

Bückert, Hanns, Diffusionskoeffizienten von Flammengasionen in Abhängigkeit von der Temperatur 85, 63.

Bühl, Alfons, Über den Gas einfluß auf die elektrische Doppelschicht wäßriger Lösungen 87, 877.

C

Cohn, Henny, Einfluß positiver Ionen auf die Elektronen-Raumladung innerhalb eines Zweipplatten Systems 87, 543.

D

- Durau, Felix, Über Adsorption von Gasen an Natriumchlorid und wäßriger Natriumchloridlösung. (Habilitationsschrift) 87, 307.
- Dussler, Ernst, Eine experimentelle Methode zur Bestimmung des ballistischen Entmagnetisierungsfaktors 86, 66.

E

- Eckstein, L., Der Einfluß von Druck und Fremdgaszusatz auf die Absorption in angeregtem Neon 87, 1003.
- Esp, E. und L. Vegard, Über die Kristallstruktur der Alaune. (Hierzu Tafel XXVI) 85, 1152.

F

- Fagerberg, Sven, Die Kathodenphosphoreszenz von Erbium in Calciumoxyd. (Hierzu Tafel XIII) 86, 435.
- Fischer-Treuenfeld, A.v., Über das Atomgewicht 85, 1113.
- Frank, N. H., Die Fortpflanzung elektrischer Wellen in Kabeln mit zwei Isolationsschichten. (Hierzu Tafel XII) 86, 422.
- Frerichs, Rudolf, Stoß zweiter Art, Anregung und Wiedervereinigung in der Glimmentladung. (Hierzu Tafel XII) 85, 362.
- Frey, Bernhard, Beitrag zur Kenntnis des Funkenpotentials in Stickstoff 85, 381.

G

- Gans, Richard, Zur Theorie der Brownschen Molekularbewegung 86, 628. — Die Diffusion nichtkugelförmiger Teilchen 87, 935.

Gerthsen, Chr., Über die von der Aufprallstelle von Wasserstoffkanalstrahlen auf Metalle ausgehenden Strahlungen 85, 881. — Einzelstreuung von *H*-Kernen in festen Körpern 86, 1025. — Die Zerstreuungsgesetze von Kanalstrahlen bei ihrem Durchgang durch feste Körper; eine Bemerkung zu der gleichnamigen Arbeit von E. Homma 87, 1000.

Gerhardt, U., Bemerkungen zur interferometrischen Messung im Ultramikroskop sichtbar gemachter Teilchen 87, 130.

Gibson, R. O. und A. Michels, Isothermenmessungen bei höheren Drucken 87, 850.

Glocker, R., E. Kaupp und H. Widmann, Über die Erregung von Fluoreszenzlicht durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge 85, 313.

Glocker, R., und H. Schreiber, Quantitative Röntgenspektralanalyse mit Kalterregung des Spektrums 85, 1089.

Gratsiatos, Johann, Über das Verhalten der radiotelegraphischen Wellen in der Umgebung des Gegenpunktes der Antenne und über die Analogie zu den Poissonschen Beugungserscheinungen 86, 1041.

H

Haas, Hanns, Über die Polarisation der Eisen- $K\alpha$ -Strahlung. (Hierzu Tafel XIII) 85, 470.

Herold, Fritz, Über die Geschwindigkeitsverteilung lichtelektrischer Elektronen 85, 587.

- Hehlgers, F. W., Über Piezo-quarzplatten als Sender und Empfänger hochfrequenter akustischer Schwingungen. (Hierzu Tf. XVIII) 86, 587.
- Held, E. F. M. van der und L. S. Ornstein, Absolute Intensitätsmessungen an einer Natriumflamme und Verweilzeiten 85, 953.
- Hellmann, H. und H. Zahn, Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen 86, 687. — Nachtrag zu unserer Arbeit: Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen 87, 716.
- Herzberg, Gerhard, Über die Struktur der negativen Stickstoffbanden. (Hierzu Taf. VI u. VII) 86, 189.
- Hiedemann, E., Über die Hochfrequenz - Glimmentladung in Wasserstoff. (Hierzu Taf. XVIII bis XX) 85, 649.
- Hippel, Artur von, Ionisierung durch Elektronenstoß. (Hierzu Tafel XII und XIII) 87, 1035.
- Hippel, Artur von u. E. Blechschmidt, Kathodenzerstäubungsprobleme. (IV. Mitteilung.) Der Einfluß von Material und Zustand der Kathode auf den Zerstäubungsprozeß 86, 1006.
- Hogner, Einar, Über die Wirbeltheorie des Schraubenpropellers 87, 385.
- Hollmann, H. E., Über den Mechanismus von Elektronenschwingungen. (Hierzu Tafel III—V) 86, 129. — Ein Röhrenoszillator für sehr kurze ungedämpfte Wellen. (Hierzu Tafel XXVI) 86, 1062.
- Holtzmann, Otto, Untersuchungen über die Diffusion der Kathodenstrahlen von 100 Volt Geschwindigkeit in gasförmigen Medien 86, 214.
- Holzlhöner, Günter u. Ludwig Bergmann, Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen an dünnen Drähten von verschiedenem Leitvermögen 87, 653.

J

- Jakob, Hans, Über das Intensitätsverhältnis der Hauptserien-
doublets der Alkalimetalle. (Hierzu Tafel XIV und XV) 86, 449.
- Johansson, C. H., J. O. Linde und G. Borelius, Die Gitterstrukturumwandlungen in metallischen Mischkristallen 86, 291.
- Joos, Georg, Bemerkung zu meiner Arbeit über Farbe und Magnetismus von Ionen 85, 641.

K

- Kämmerer, Kamillo, Die Darstellung thermoelektrischer Vorgänge im Temperatur-Entropie-Diagramm 87, 948.
- Kallmeyer, F. W., Untersuchungen an Detektorkontakten 86, 547.
- Kaupp, E., H. Widmann und R. Glocker, Über die Erregung von Fluoreszenzlicht durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge 85, 313.
- Kleiber, Joh., Vom Leuchten des Atoms 87, 461.
- Kneser, H. O., Über die Natur des aktiven Stickstoffs. (Hierzu Tafel VII) 87, 717.
- Koch-Holm, E., F. Krüger und O. Reinkober, Reststrahlen von Mischkristallen 85, 110.

Kohl, Karl, Über kurze ungedämpfte elektrische Wellen. (Hierzu Tafel I—IV) 85, 1.

Kollath, Rudolf, Über die senkrechte Ablenkung langsamer Elektronen an Gasmolekülen 87, 259.

Kretschmann, Erich, Die Supraleitfähigkeit nach Schrödingers Wellengleichung und Fermis Statistik 86, 914.

Krüger, F., O. Reinkober und E. Koch-Holm, Reststrahlen von Mischkristallen 85, 110.

Kulenkampff, Helmuth, Untersuchungen der kontinuierlichen Röntgenstrahlung dünner Aluminiumfolien 87, 597.

Kunze, Paul, Absolute Intensität der Hg-Linie 2537 85, 1013.

Kupper, A., Zur Frage der Intensität von Spektrallinien 86, 511.

Kurtz, Heinrich, Die Absorption der Kohlenstoff-K-Strahlung in C, N und O 85, 529.

L

Ladenburg, R. und R. Minkowsky, Über die Messung der Lebensdauer angeregter Na-Atome aus der Helligkeit von Na-Flammen und über den Dissoziationsgrad von Natriumsalzen in der Flamme 87, 298.

Le Blanc M., K. Richter, u. E. Schiebold, Eine Prüfung der Tammannschen Theorie der Resistenzgrenzen am System Gold-Kupfer. Aufstellung neuer Gesichtspunkte 86, 929.

Lemke, Alice, Experimentelle Untersuchungen zur W. Ritz-

schen Theorie der Transversalschwingungen quadratischer Platten 86, 717.

Lenard, P., Über die Elektrizitätsleitung in Flammen 85, 730.

Linde, J. O., G. Borelius und C. H. Johansson, Die Gitterstrukturumwandlungen in metallischen Mischkristallen 86, 291.

M

Malyscheff, Boris, Bemerkung zu der Beziehung zwischen Farbe und Magnetismus der Ionen 85, 794.

Mattauch, J., Versuche über die Druckabhängigkeit der Photohese 85, 967.

Meyer, Hans H., Über die Faserstruktur des Bromsilbers in den Schichten photographischer Trockenplatten. (Hierzu Tafel VIII bis X) 86, 325.

Michels, A., Mechanische Einflüsse auf die elektrische Leitfähigkeit von Metallen 85, 770.

Michels, A. und R. O. Gibson, Isothermenmessungen bei höheren Drucken 87, 850.

Mie, Gustav, Untersuchungen zum Problem der Quantenelektrik. (Erste Mitteilung) 85, 711.

Mierdel, G., Untersuchungen über den elektrodenlosen Ringstrom. (Hierzu Tafel XVI) 85, 612.

Minkowski, R. und R. Ladenburg. Über die Messung der Lebensdauer angeregter Na-Atome aus der Helligkeit von Na-Flammen und über den Dissoziationsgrad von Natriumsalzen in der Flamme 87, 298.

Moser, Helmut, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht bei verschiedenem Gattungsatom 85, 687.

Muralt, Alexander v., Über die normale Stromdichte bei der Glimmentladung (Hierzu Taf. XXV 85, 1117.

N

Niessen, K. F., Über die annähernden komplexen Lösungen der Schrödingerschen Differentialgleichung für den harmonischen Oszillator 85, 497.

O

Oberlies, Frieda, Bestimmung der Gitterkonstanten an der Mischkristallreihe KCl-KBr (Hierzu Tafel II und III) 87, 238.

Ornstein, L. S. und E. F. M. van der Held, Absolute Intensitätsmessungen an einer Natriumflamme und Verweilzeiten 85, 953.

Ostroumoff, Georg, Zur Frage über die Energieverteilung zwischen dem Sender und dem regenerativen Empfänger 85, 1103.

Ott, H., Die Kristallstruktur des Graphits. (Hierzu Tafel V u. VI) 85, 81.

Ott, Paul und Ernst Wagner, Versuch über die Polarisation spektralzerlegter Röntgenstrahlen 85, 425.

P

Panconcelli-Calzia, G., Stroboskopinematographien und Zeithupenaufnahmen von membranösen

Zungen- und Polsterpfeifen sowie von menschlichen Mundlippen 85, 483.

Peters, Gerhard, Zur Theorie der Temperatur und Dichteabhängigkeit des Brechungsindex 86, 494.

Pfaffenberger, Joachim, Über den Barkhauseneffekt (Hierzu Tafel VIII bis X) 87, 738.

Pollaczek, Felix, Gegenseitige Induktion zwischen Wechselstromfreileitungen von endlicher Länge 87, 965.

Pogány, Béla, Über die Wiederholung des Harressschen Versuches, II. Mitteilung. (Hierzu Tafel X) 85, 244.

Port, Johannes, Über die Abklingung der Balmerreihe. (Hierzu Tafel IV) 87, 581.

Q

Quittner, Franz, Einwanderung von Ionen aus wässriger Lösung Lösung in Glas 85, 745.

R

Ramelet, Edouard, Über die neue, rein elektronische Verstärkung verwendende Zählmethode für Korpuskularstrahlen. (Hierzu Tafel XXI-XXV) 86, 871.

Ramsauer, Carl u. Otto Beeck, Der Wirkungsquerschnitt von Gasmolekülen gegenüber Alkalionen von 1-30 Volt Geschwindigkeit 87, 1.

Röger, M. und R. Seeliger, Über die Stromdichte des normalen Kathodenfalls II 86, 1089.

Reinkober, O., E. Koch-Holm und F. Krüger, Reststrahlen von Mischkristallen 85, 110.

Richartz, M. und G. Szivessy, Über die magnetische Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen. (Hierzu Tafel XI) 86, 393.

Richter, K., M. Le Blanc und E. Schiebold, Eine Prüfung der Tamman'schen Theorie der Resistenzgrenzen am System Gold-Kupfer. Aufstellung neuer Gesichtspunkte 86, 929

Rücker, K., Messung des kinetischen Wärmeeffektes in Luft, Wasserstoff und Argon 85, 831.

Rumpf, Erich, Bemerkungen über eine durch Röntgenstrahlen erregte ultraviolette Lumineszenz des Calciumoxyds und des Calciumsulfids 87, 590. — Über die Gitterkonstanten von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd 87, 595.

Rupp, E., Zur Polarisation des Kanalstrahllichtes in schwachen elektrischen Feldern. I. Das Abklinggleuchten von H_β in einem elektrischen Quersfeld. (Hierzu Tafel XIV und XIV) 85, 515. — Über die Winkelverteilung langsamer Elektronen beim Durchgang durch Metallhäute. (Hierzu Tafel XXII—XXIV) 85, 981. — Zur Polarisation des Kanalstrahllichtes in schwachen elektrischen Feldern. II. Das Abklinggleuchten von H_β in verschiedenen Feldanordnungen 87, 285.

Rusch, Franz, Ein Apparat zur Bestimmung der Siedepunkte. Annalen der Physik. IV. Folge. 87.

erhöhung. (Hierzu Tafel XVII) 85, 647.

Rusch, Martin, Berichtigung und Zusatz zu meiner Arbeit: „Über Lichtbrechung an Gasen im Sichtbaren und Ultrarot ($6,76 \mu$) und Bestimmung der Kalkspateigenschwingung bei $6,76 \mu$ “ 85, 581.

S

Samuel, Margarete, Über magnetische Eigenschaften des Kobalts 86, 798.

Sauer, Hans, Die linienhafte Absorption der Chromalaunkristalle (Hierzu Tafel I) 87, 197.

Seeliger, R. und M. Reger, Über die Stromdichte des normalen Kathodenfalls II 86, 1089.

Selényi, P., Nachtrag zu meiner Arbeit: „Über die elektrolytische Zersetzung des Glases“ 85, 643.

Sexl, Theodor, Über einige Integrale der für die achsensymmetrischen Strömungen in Rohren charakteristischen Differentialgleichung 87, 570.

Smekal, Adolf, Über die Inversprozesse spontaner strahlungsloser Quantenvorgänge (strahlungslose Zweierstoßbindung) 87, 959.

Svenson, Erik, Beiträge zur molekular-statistischen Thermodynamik 87, 424.

Szivessy, G. und M. Richartz, Über die magnetische Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen. (Hierzu Tafel XI) 86, 393.

Sch

Schaper, Ilsemarie, Beiträge zur Kenntnis der Sulfidphosphore 85, 913.

Schellenberg, Otmar, Die ultraviolettten Banden der Erdalkalisulfidphosphore. (Hierzu Tafel VI) 87, 677.

Schein, Marcel, Über die Feinstruktur und den Zeemaneffekt der Quecksilberresonanzlinie 85, 257.

Schemel, J., Über Trägerrekombination in Gasen 85, 137.

Schiebold, E., M. Le Blanc und K. Richter, Eine Prüfung der Tammannschen Theorie der Resistenzgrenzen am System Gold-Kupfer. Aufstellung neuer Gesichtspunkte 86, 929.

Schilling, Heinrich, Über die kleinsten Elektrizitätsträger in Gasen 86, 447.

Schmerwitz G. und A. Wehnelt, Über die Zuverlässigkeit der Sondenmessungen im dunklen Kathodenraum der Glimmentladung 86, 864.

Schrammen, Annelise, Die Struktur der Grundlinie und einiger anderer Linien des Cadmiumspektrums. (Hierzu Tafel V) 87, 638.

Schreiber, H. und R. Glocker, Quantitative Röntgenspektralanalyse mit Kalterregung des Spektrums 85, 1089.

Schulz, Günther, Über die Prüfung optischer Systeme mit Rastern. (Hierzu Tafel VII bis IX) 85, 189.

Schulze, A. und H. v. Steinwehr, Neubestimmung der internationalen elektrischen Widerstandseinheit. (Hierzu Tafel XI) 87, 769.

St

Stadie, Frida, Probleme der Brownschen Molekularbewegung 86, 751.

Stark, J., Intensitätsverhältnis der Ortho- und Paraserien in Beziehung zur Atomstruktur des Heliums. (Hierzu Tafel XVI) 86, 530. — Ionisierung von Quecksilberatomen durch ihre Reaktion mit Heliumionen. (Hierzu Tafel XVII) 86, 541. — Folgerungen aus der atomistischen Konstitution der Lichtenergie 86, 1037. — Über den elementaren Vorgang der Emission und Absorption des Lichtes 87, 909. — Weiterer optischer Beitrag zur Erforschung der Atomstruktur des Heliums 87, 927.

Steenbeck, Max, Absolute Intensitätsmessung von Röntgenstrahlen 87, 811.

Stehberger, K. H., Über Rückdiffusion und Sekundärstrahlung mittelschneller Kathodenstrahlen an Metallen 86, 825.

Steinwehr H. v. und A. Schulze, Neubestimmung der internationalen elektrischen Widerstandseinheit (Hierzu Tafel XI) 87, 769.

Strutt, M. J. O., Eigenschwingungen einer Saite mit sinusförmiger Massenverteilung 85, 129. — Skineffekt in zylindrischen Lei-

tern 85, 781. — Magnetische Feldverdrängung und Eigenzeitkonstanten 85, 866. — Zur Wellenmechanik des Atomgitters 86, 319. — Schwingende Kontinua mit willkürlich verteilter, kleiner Dämpfung 87, 145. — Ein Lösungsverfahren für Potentialprobleme 87, 153.

T

Thoden van Velzen, Johanna C., Erweiterung der Schrödingerschen Theorie der Farbenmetrik 87, 31.

Toby, Hans, Über die Vorgänge am System Halbleiter-Leiter (unter bes. Berücksichtigung der Feuchtigkeitsverhältnisse) 86, 353.

Trautz, Max und Otto Trautz, Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung von C_v an Gasen 86, 1.

Trautz, Otto und Max Trautz, Kritik der elektrischen Differentialmethode zur Messung von C_v an Gasen 86, 1.

Travniček, M., Nachtrag zur Arbeit: „Über das Spektrum der CaSrS-Samarium-Mischphosphore“ 85, 645.

V

Vegard, L. und E. Esp, Über die Kristallstruktur der Alaune. (Hierzu Tafel XXVI) 85, 1152.

Viohl, Reinhold, Messung der Wärmeentwicklung bei der Kondensation von Elektronen in Metallen 87, 176.

W

Wagner, Ernst, und Paul Ott, Versuche über die Polarisation spektralzerlegter Röntgenstrahlen 85, 425.

Wehnelt, A. und G. Schmerwitz, Über die Zuverlässigkeit der Sondenmessungen im dunklen Kathodenraum der Glimmentladung 86, 864.

Wenk, F. und A. Wigand, Der Gehalt der Luft an Radium-Emanation, nach Messungen bei Flugzeugaufstiegen. (Hierzu Tafel XIX und XX) 86, 657.

Werner, Wilhelm, Über den Durchschlag fester Isolatoren. (Hierzu Tafel I und II) 86, 95.

Weyrich, Rudolf, Zur Theorie der Ausbreitung elektromagnetischer Wellen längs der Erdoberfläche 85, 552.

Widmann, H., E. Kaupp und R. Glocker, Über die Erregung von Fluoreszenzlicht durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge 85, 313.

Wien, Max, Über den Spannungseffekt der Leitfähigkeit von Elektrolyten in niedrigeren Feldern 85, 795.

Wigand, Albert, Messungen des luftelektrischen Potentialgefälles vom Luftschiff aus. (Hierzu Tafel XI) 85, 333.

Wigand, A. und F. Wenk, Der Gehalt der Luft an Radium-Emanation, nach Messungen bei Flugzeugaufstiegen. (Hierzu Tafel XIX und XX) 86, 657.

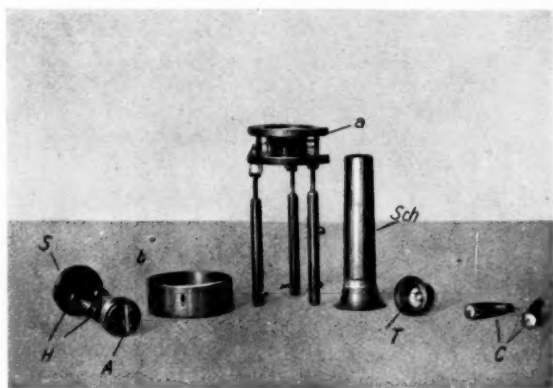
Wyneken, Ilse, Die Energieverteilung im kontinuierlichen Spektrum des Aluminium-Unterwasserfunkens 86, 1071.

Z

Zahn, H. und H. Hellmann, Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen 86, 687.

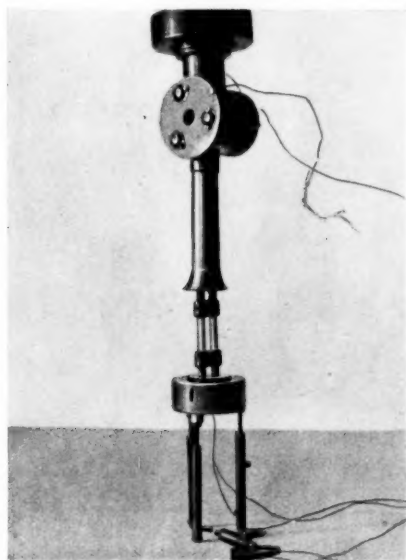
— Nachtrag zu unserer Arbeit: „Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolytlösungen 87, 716.

Zwiebler, Gerhard, Spektralphotometrische Untersuchungen über die Energie- und Helligkeitsverteilung in dem Querschnitt der positiven Säule in Neon und Helium 86, 241.



Atomstrahllofen

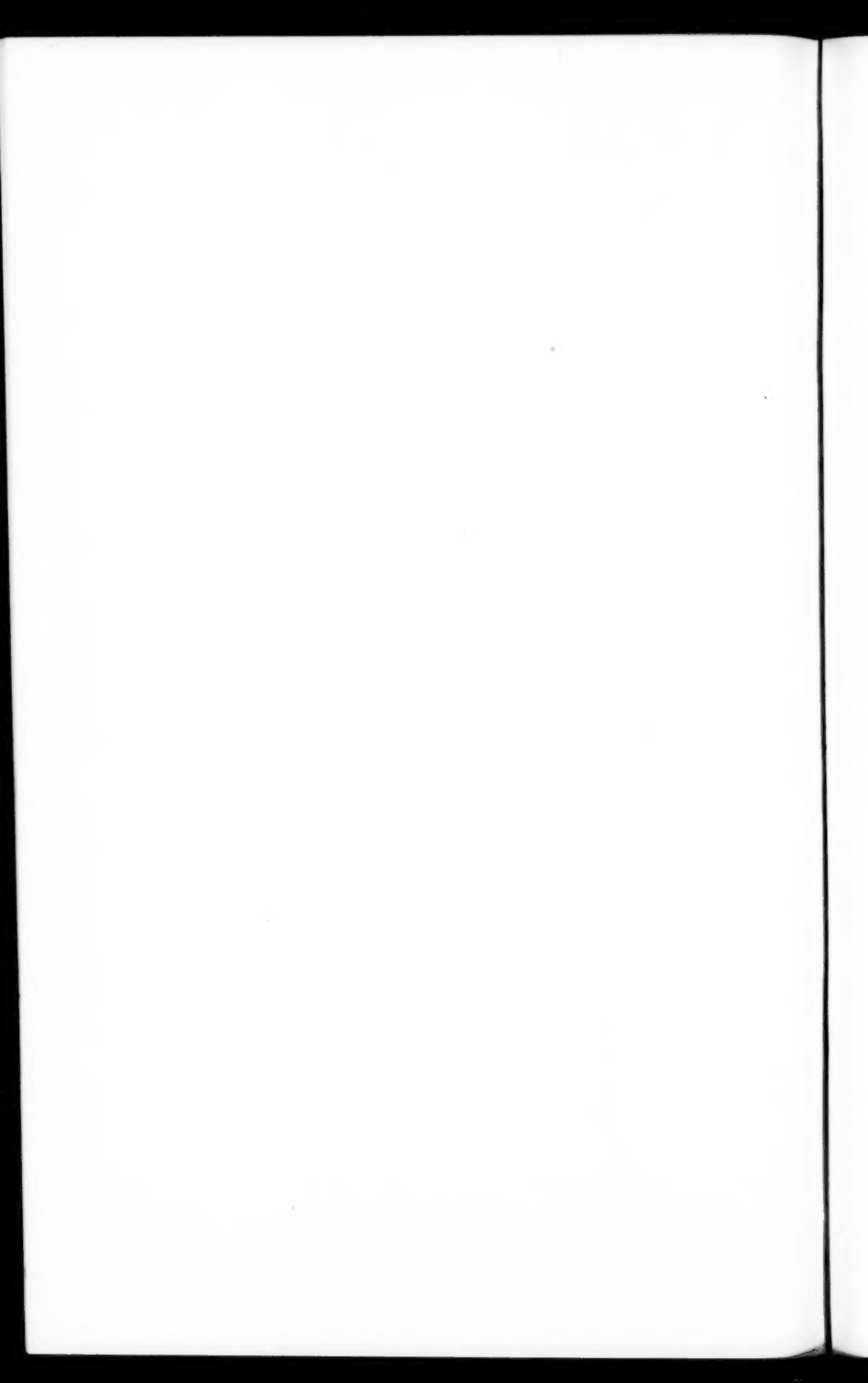
Fig. 13

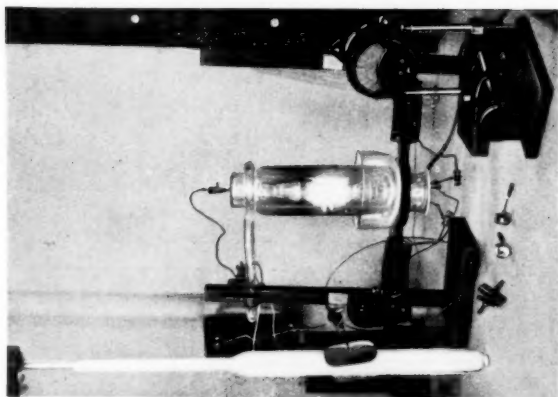


Atomstrahllofen mit Stoßraum

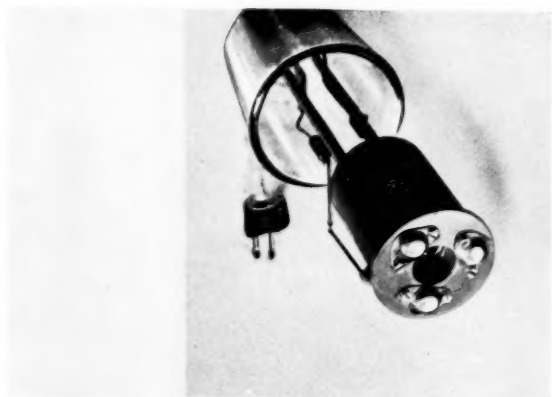
Fig. 17

A. v. Hippel





Die Hochfrequenzmethode
Fig. 23



Der Elektronenofen
(zusammengesetzt)
Fig. 19 b



Der Elektronenofen
(auseinandergenommen)
Fig. 19 a

A. v. Hippel

